



HAL
open science

Introduction and transfer of hydrocarbons on different spatial scales within the parisian combined sewer

Johnny Gasperi

► **To cite this version:**

Johnny Gasperi. Introduction and transfer of hydrocarbons on different spatial scales within the parisian combined sewer. Sciences of the Universe [physics]. Ecole des Ponts ParisTech, 2006. English. NNT: . pastel-00002103

HAL Id: pastel-00002103

<https://pastel.hal.science/pastel-00002103>

Submitted on 22 Jan 2007

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

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



**Mémoire de thèse présenté pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES**
Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement

**INTRODUCTION ET TRANSFERT DES HYDROCARBURES
A DIFFERENTES ECHELLES SPATIALES
DANS LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT PARISIEN**

Par

Johnny GASPERI

Thèse soutenue le 4 décembre 2006 devant le jury composé de :

Mme Véronique RUBAN

Rapporteur

M. Bernard CHOCAT

Rapporteur

M. Philippe GARRIGUES

Examineur

M. Alain SALIOT

Examineur

M. Ghassan CHEBBO

Directeur de thèse

M. Régis MOILLERON

Co-directeur de thèse



Mémoire de thèse présenté pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES
Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement

INTRODUCTION ET TRANSFERT DES HYDROCARBURES
A DIFFERENTES ECHELLES SPATIALES
DANS LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT PARISIEN

Par

Johnny GASPERI

Thèse soutenue le 4 décembre 2006 devant le jury composé de :

Mme Véronique RUBAN	Rapporteur
M. Bernard CHOCAT	Rapporteur
M. Philippe GARRIGUES	Examineur
M. Alain SALIOT	Examineur
M. Ghassan CHEBBO	Directeur de thèse
M. Régis MOILLERON	Co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche, initié en 2003, a été réalisé au Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement (CEREVE), laboratoire commun à l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, l'Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts (ENGREF) et l'Université Paris 12 - Val de Marne. Il s'est intégré dans le cadre de la phase 2 du programme OPUR (Observatoire des Polluants Urbains). Je tiens ici à remercier toutes les personnes qui ont participé, d'une manière ou d'une autre, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

J'adresse tout d'abord mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury de thèse : Véronique Ruban et Bernard Chocat, qui ont accepté sans hésitation d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que Philippe Garrigues et Alain Saliot qui ont bien voulu en évaluer la qualité.

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Ghassan Chebbo. Je tiens aujourd'hui à lui témoigner ma gratitude. Il a su se rendre disponible pour répondre à la moindre de mes incertitudes et a enseigné, au « petit » chimiste de formation que je suis, l'hydrologie urbaine.

Mes remerciements s'adressent également à Régis Moilleron, co-encadrant de ce travail. Cette thèse n'aurait pu voir le jour sans son enthousiasme et sa confiance. Au-delà de tous les conseils scientifiques, techniques, diplomatiques, et de sa complicité footballistique, il s'est montré d'une aide précieuse.

Je voudrais exprimer ma gratitude à Jean-Marie Mouchel et Daniel Thévenot, respectivement directeur et directeur scientifique du CEREVE, pour les nombreux conseils qu'ils m'ont prodigués, mais aussi pour avoir veillé tout au long de cette thèse aux bonnes conditions matérielles de son déroulement. Daniel, je vous souhaite une retraite heureuse !

L'étude des voies d'introduction des micropolluants dans le réseau d'assainissement a été possible notamment grâce à l'aide technique de Stéphane Garnaud de la Section d'Assainissement de Paris, de Thierry Celaudon de la Direction de la Voirie des Déplacements, et des services de Propreté de Paris. Ces collaborations ont été fructueuses.

Le travail expérimental extrêmement lourd a nécessité la mobilisation générale de l'équipe OPUR. Ainsi, je souhaiterais remercier Marie-Christine Gromaire, coordinatrice adjointe du programme OPUR. J'ai aimé sa disponibilité, la pertinence de ses remarques et son aide sur le terrain. Je souhaite aussi associer Mounira Kafi-Benyahia à ces remerciements. Véritable femme de terrain, son travail acharné a contribué fortement à la réussite de ce projet. J'ai une pensée particulière pour la cellule technique du CEREVE. Côté terrain, je voudrais saluer le travail remarquable de Mohamed Saad et de Sylvain Chastrusse (mon lapin des égouts). Côté labo, j'aimerais remercier Catherine Lorgeoux, reine de la chromatographie gazeuse, pour sa compétence et son enthousiasme permanent. Le travail à leurs côtés a été un réel plaisir !

Je souhaite également remercier tous mes compagnons de route de ces quatre dernières années, ceux qui rendent ce parcours (parfois truffé d'embûches) inoubliable. J'ai eu la chance de rencontrer des gens exceptionnels : collègues au départ, ils sont devenus amis. Je pense en particulier à Vincent Rocher et à Sam Azimi. Pierre Joliot affirme que « la recherche doit rester un jeu ». Grâce à eux et chacun à sa manière, j'ai compris ce que cela pouvait signifier.

Sam m'a remis le flambeau des doctorants du CEREVE à Créteil, il y a deux ans. Aujourd'hui, je le tends à Benoît Pernet-Coudrier, petit nouveau mais déjà digne héritier. Je lui souhaite bon courage et bonne continuation.

Je voudrais également remercier Gilles Varrault, Christelle Taybi, Patricia Caenbergs, Catherine Charleux, Annick Piazza et Catherine Gounou pour leur éternelle bonne humeur, ainsi que tous les Cereviens pour l'ambiance chaleureuse qui règne au CEREVE.

Je voudrais surtout remercier l'ensemble de mes amis : Jeff, Nico et Elina, Louis (le dernier né), Diane, Dédé (désolé de soutenir avant toi, miss), Vivi, Joël et Carole, Nico F, Bribri et Sandie, mes amis pompiers, les girls de Paris et de Poitiers. Votre amitié a été le soutien le plus précieux dont on puisse avoir besoin. « Vous avez observé qu'on remercie toujours beaucoup, jamais peu », raconte Daniel Pennac. Je voudrais, quant à moi, le plus simplement du monde vous dire : Merci.

Enfin, je voudrais associer à ces remerciements toute ma famille pour ses encouragements et son soutien durant ces trois années, et Céline, alias Nénette, correctrice orthographique hors pair, experte de la syntaxe, mais avant tout, petite femme d'amour.

A vous tous ...

Johnny

INTRODUCTION ET TRANSFERT DES HYDROCARBURES A DIFFERENTES ECHELLES SPATIALES DANS LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT PARISIEN

RESUME

Ce doctorat s'intègre dans la phase 2 du programme « OPUR : Observatoire des Polluants urbains » et a eu pour vocation d'améliorer les connaissances actuelles sur l'introduction et le transfert à différentes échelles spatiales des hydrocarbures aliphatiques (HA) et aromatiques polycycliques (HAP) dans un réseau d'assainissement unitaire. Ce travail tente ainsi d'offrir une vision globale par temps sec et par temps de pluie de l'origine, du comportement et du devenir des hydrocarbures au sein du réseau unitaire parisien.

La compréhension du transfert des micropolluants dans un réseau d'assainissement suppose en outre que l'on connaisse précisément leur mode d'introduction. C'est pourquoi une partie de ces travaux est consacrée à l'étude des Voies d'Introduction des micropolluants dans le Réseau d'Assainissement (VIRA). Les diverses expérimentations menées sur la pollution en hydrocarbures des VIRA de temps sec (effluents domestiques et eaux de lavage de la voirie) ou de temps de pluie (eaux de ruissellement de chaussées et de toitures) ont ainsi permis de mieux aborder les processus de transfert des hydrocarbures dans le réseau.

Parallèlement à l'étude des VIRA, ce travail s'attache à mieux cerner l'évolution spatiale des caractéristiques et des processus de transfert des hydrocarbures entre l'amont et l'aval d'un grand bassin versant. Dans cet objectif, le dispositif expérimental de la phase 2 du programme OPUR, constitué de 6 bassins versants de taille croissante (du bassin du Marais – 42 ha – à celui de Clichy aval – 2 581 ha), a permis l'étude à différentes échelles des eaux usées de temps sec et des effluents unitaires de temps de pluie, afin :

- d'étudier la variabilité spatiale des flux et de la nature des hydrocarbures transitant par temps sec et par temps de pluie dans le réseau à ces différentes échelles spatiales.
- d'évaluer la contribution des eaux usées, des eaux de ruissellement et de l'érosion des stocks constitués par temps sec aux flux de HA et de HAP de temps de pluie.

Quel que soit le type de données (concentrations, flux, teneur, etc.), une relative homogénéité des caractéristiques de la pollution en hydrocarbures a été mise en exergue par temps sec et par temps de pluie entre les bassins versants étudiés. Cette observation atteste que la qualité des eaux usées et des effluents unitaires demeure relativement homogène à partir de l'échelle spatiale du bassin du Marais (42 ha).

L'évaluation des contributions a par ailleurs souligné l'homogénéité spatiale des processus de transfert des hydrocarbures par temps de pluie pour les bassins étudiés. Quel que soit le site, l'érosion des stocks constitue une source importante de HA et de HAP (40 et 66 % en médiane). Cette contribution semble augmenter avec l'intensité de l'événement pluvieux jusqu'à une contribution maximale de l'ordre de 75 et 45 %. A l'échelle de l'observatoire, les eaux de ruissellement contribuent également dans une forte proportion aux flux de HA (50 %), mais dans une moindre mesure aux flux de HAP (17 %). Enfin, les eaux usées représentent une fraction non négligeable des flux de HA et de HAP générés par temps de pluie (10 et 17 % respectivement).

MOTS CLES :

Réseau d'assainissement unitaire
Eaux usées
Rejets urbains de temps de pluie
Effluents domestiques
Echelle spatiale

Hydrocarbures aliphatiques
HAP
Sources de pollution
Eaux de ruissellement
Vitesse de sédimentation

INTRODUCTION AND TRANSFER OF HYDROCARBONS ON DIFFERENT SPATIAL SCALES WITHIN THE PARISIAN COMBINED SEWER

ABSTRACT

This thesis was carried out on the framework of the research programme OPUR (Observatory of Urban Pollutants). The main objectives were to improve the current knowledge on generation and transfer mechanisms of aliphatic (AH) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) on different spatial scales within a combined sewer. This work attempted to provide an overview on the hydrocarbon fate during dry and wet weather periods within the Parisian combined sewer.

The comprehension of hydrocarbon transfer required that the introduction pathways of pollutants should be well understood. Therefore, a part of this research focused on the pollutant entry pathways in the combined sewer (PEPCS). Diverse investigations led on the hydrocarbon pollution conveyed by PEPCS during dry (i.e. domestic effluents and street cleaning waters) and wet weather periods (i.e. street and roof runoff), that were of prime importance to understand the hydrocarbon transfer within the combined sewer.

Moreover, this work was performed in order to better evaluate the spatial evolution and transfer of the hydrocarbon pollution within a large catchment. To accomplish these objectives, the experimental on-site observatory of six urban catchments (from the Marais catchment – 42 ha – to the Clichy aval one – 2 580 ha) allowed the sampling of dry and wet weather flows on different spatial scales in order to:

- Study the spatial variability of hydrocarbon pollution conveyed by dry and wet weather flows within the combined sewer
- Evaluate the contributions of dry weather flows, runoff and in-sewer deposit erosion to the hydrocarbon fluxes of wet weather flows.

Whatever the data considered (concentration, fluxes, contents, etc.), a relative homogeneity of the hydrocarbon pollution was observed during dry and wet weather periods between the studied urban catchments. This feature indicated that the quality of dry and wet weather flows became relatively homogeneous from the Marais spatial scale (42 ha).

In addition, the contribution assessment showed the spatial homogeneity of hydrocarbon transfer during a rain event. Whatever the sampling site considered, the in-sewer deposit erosion still remained an important source of AH and PAH (40 and 66% in median). This contribution seemed to increase according to the storm intensity reaching a maximal contribution of 45 and 75%. At the OPUR spatial scale, runoff contributed in high proportion to the AH fluxes (50%), but to a lesser extent to the PAH fluxes (17%). Finally, dry weather flows represented a non negligible fraction of AH and PAH fluxes since its contributions reached respectively 10 and 17%.

KEYWORDS:

Combined sewer
Dry weather flow
Wet weather flow
Domestic inputs
Spatial scale

Aliphatic hydrocarbons
PAH
Sources of pollution
Urban runoff
Settling velocities

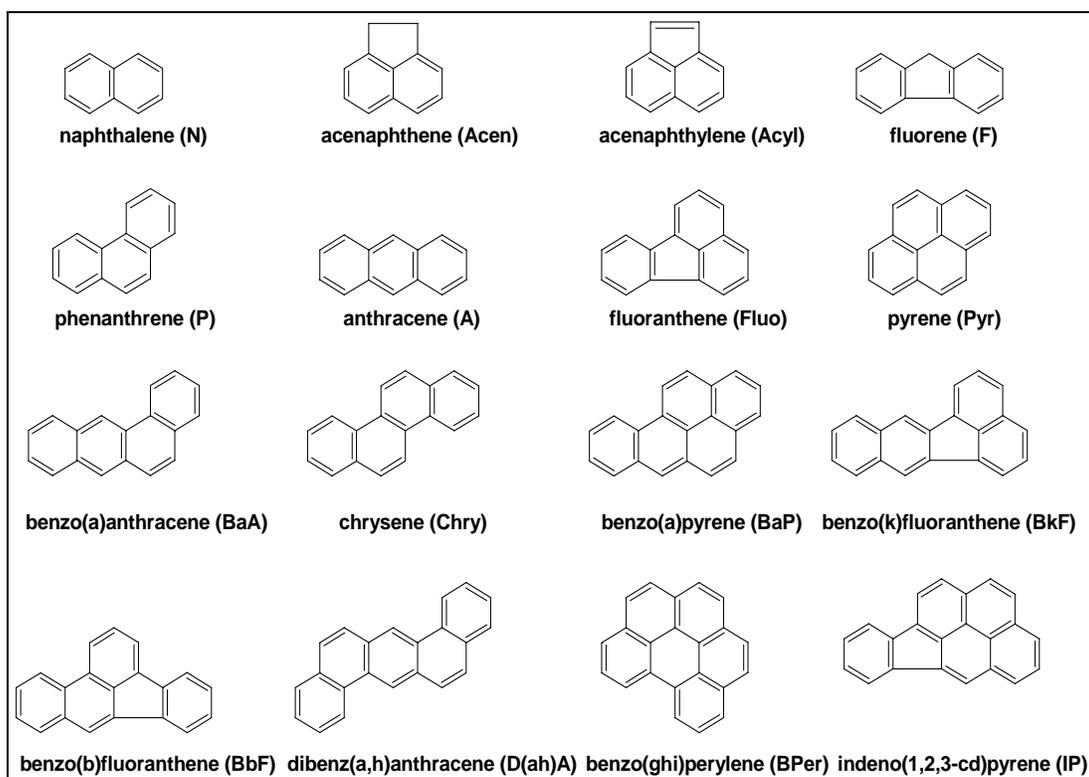
SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	7
PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	15
I. PRESENTATION DES HYDROCARBURES	18
II. INTRODUCTION, STOCKAGE ET TRANSFERT DES HYDROCARBURES DANS UN RESEAU D'ASSAINISSEMENT UNITAIRE	32
II.1. Connaissances et enseignements des différentes études menées en dehors du bassin versant expérimental du Marais	33
II.2. Enseignements et connaissances relatifs aux hydrocarbures obtenus sur le bassin versant du Marais (1994 - 2005)	60
Review on the hydrocarbon fate within combined sewers: case of "Le Marais" urban catchment (1994 - 2005). <u>J. Gasperi</u> , V. Rocher, R. Moilleron et G. Chebbo. <i>Polycyclic Aromatic Compounds</i> . Accepté.	
III. CONCLUSIONS SUR L'ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE	74
PARTIE II : CONTEXTE EXPÉRIMENTAL	77
I. INTRODUCTION	80
II. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE LA PHASE 2 DU PROGRAMME OPUR	81
III. PROTOCOLES ET METHODES ANALYTIQUES	92
PARTIE III : INTRODUCTION ET TRANSFERT DES HYDROCARBURES PAR TEMPS SEC	99
I. INTRODCUTION	102
II. ETUDE DES VIRA DE TEMPS SEC	103
II.1. Etude des apports domestiques	103
Contribution of domestic effluents to hydrocarbon levels of dry weather flows in combined sewers. <u>J. Gasperi</u> , V. Rocher, S. Azimi, S. Garnaud, G. Varrault, R. Moilleron, G. Chebbo. <i>Urban Water Journal</i> 2006, 3 (4): 225-233.	

II.2. Etude des eaux de lavage de la voirie	
Hydrocarbon loads from street cleaning practices: comparison with dry and wet weather flows in a Parisian combined sewer system. <u>J. Gasperi</u> , V. Rocher, R. Moilleron, G. Chebbo. <i>Polycyclic Aromatic Compounds</i> 2005, 25 (2): 169-181.	114
II.3. Conclusions sur les VIRA de temps sec	124
III. VARIABILITE SPATIALE DES HYDROCARBURES TRANSITANT PAR TEMPS SEC DANS LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT PARISIEN	125
III.1. Variabilité spatiale de l'ensemble des paramètres polluants étudiés	
Variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps sec dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. <u>J. Gasperi</u> , M. Kafi-Benyahia, C. Lorgeoux, R. Moilleron, M. C. Gromaire, G. Chebbo. <i>Techniques Sciences et Méthodes</i> 2006. Sous presse.	125
III.2. Conclusions relatives à la variabilité spatiale des hydrocarbures	137
III.3. Etude des distributions en hydrocarbures des eaux usées	142
IV. CONCLUSIONS SUR L'INTRODUCTION ET LE TRANSFERT DES HYDROCARBURES PAR TEMPS SEC DANS LE RESEAU PARISIEN	152
PARTIE IV : INTRODUCTION ET TRANSFERT DES HYDROCARBURES PAR TEMPS DE PLUIE	157
I. INTRODCUTION	160
II. ETUDE DES VIRA DE TEMPS DE PLUIE	162
II.1. Le ruissellement de toitures	162
II.2. Le ruissellement de chaussées	164
II.3. Conclusions sur les VIRA de temps de pluie	166
III. VARIABILITE SPATIALE DES HYDROCARBURES TRANSITANT PAR TEMPS DE TEMPS DE PLUIE DANS LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT PARISIEN	167
III.1. Variabilité spatiale de l'ensemble des paramètres polluants étudiés	
Variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. <u>J. Gasperi</u> , M. Kafi-Benyahia, C. Lorgeoux, R. Moilleron, M. C. Gromaire, G. Chebbo. <i>Techniques Sciences et Méthodes</i> 2006. Sous presse.	167
III.2. Conclusions relatives à la variabilité spatiale des hydrocarbures	184
III.3. Etude des distributions en hydrocarbures des effluents unitaires	190

III.4. Vitesses de sédimentation des HAP particulières des effluents unitaires	197
Distribution of PAHs within the sewage settling velocity grading curve. <u>J. Gasperi</u> , C. Lorgeoux, R. Moilleron, G. Chebbo. <i>Water Research</i> . En préparation.	
IV. CONTRIBUTION DES EAUX USEES, DES EAUX DE RUISSELLEMENT ET DE L'EROSION DES STOCKS AUX FLUX D'HYDROCARBURES DE TEMPS DE PLUIE	208
IV.1. Méthodologie	208
IV.2 Contributions aux flux de temps de pluie	210
IV.3 Nature des particules érodées	213
V. CONCLUSIONS SUR L'INTRODUCTION ET LE TRANSFERT DES HYDROCARBURES PAR TEMPS DE PLUIE DANS LE RESEAU PARISIEN	216
PARTIE V : CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	221
I.2. Synthèse des principaux résultats	223
I.3. Perspectives de recherche	229
I.3. Retombées opérationnelles	230
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	231
TABLES DES ILLUSTRATIONS	243
ANNEXES	251

NOTATIONS



ACP	Analyse en Composante Principale
AESN	Agence de l'Eau Seine - Normandie
Bio	Dépôt du réseau d'assainissement : Biofilm
BVUE	Bassin Versant Urbain Expérimental
CAH	Classification Ascendante Hiérarchique
CEREVE	Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau la Ville et l'Environnement
CPG-SM	Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse
CO	Dépôt du réseau d'assainissement : Couche Organique
CST BVRE	Conseil Scientifique et Technique des Bassins Versants de Recherche Expérimentaux
CPI	Carbon Preference Index
Cr	Coefficient de ruissellement
D	Durée de l'événement pluvieux
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DBO₅	Demande Biologique en Oxygène à 5 jours

DG	Dépôt du réseau d'assainissement : Dépôt Grossier
DTS	Durée de temps sec précédent l'événement pluvieux
EH	Equivalent habitant
EHN	Equivalent Homme Azote
ENPC	École Nationale des Ponts et Chaussées
EIQr	Ecart interquartile relatif
H	Hauteur d'eau précipitée
HA	Hydrocarbures aliphatiques
HAM	Hydrocarbure aliphatique majoritaire
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HAPM	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique majoritaire
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
Kow	Coefficient de partage eau - octanol
LD	Limite de détection
LMW/HMW	Light molecular weight / high molecular weight
LQ	Limite de quantification
MES	Matières en suspension
MVS	Matières volatiles en suspension
NTK	Azote ammoniacal
OPUR	Observatoire des Polluants Urbains
RUTP	Rejets Urbains par Temps de Pluie
SBR	Sédiments de Bâches de Relevage
SIAAP	Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne
UCM	Unresolved Complex Mixture
UPVM	Université Paris 12 - Val de Marne
US-EPA	Agence américaine de protection de l'environnement
VIRA	Voies d'Introduction dans le Réseau d'Assainissement
VICPOL	Vitesse de Chute des POLLuants
V₅₀	Vitesse de chute non dépassée par 50 % de la masse des particules

INTRODUCTION GENERALE

Regards de chaussées : Suisse



(<http://www.manhole-covers.net>)

« *Toute science crée une nouvelle ignorance* »

- Henri Michaux -
Poète belge (1899 - 1984)

I CONTEXTE ENVIRONNEMENTAL

Les réseaux d'assainissement ont pour vocation d'évacuer les eaux usées et les eaux pluviales des centres urbains. Ces réseaux peuvent être séparatifs (eaux usées et pluviales transitent dans des canalisations distinctes) ou unitaires (les eaux pluviales sont associées aux eaux usées). Dans les réseaux unitaires, les volumes générés par temps de pluie sont tels qu'ils ne peuvent être traités dans leur totalité par les stations d'épuration (STEP). Une partie des effluents unitaires de temps de pluie doit donc être rejetée dans l'environnement, afin de garantir le bon fonctionnement de ces stations. L'appellation Rejets Urbains de Temps de Pluie (RUTP) est communément utilisée pour l'ensemble de ces déversements.

Les quantités importantes de polluants introduites dans l'environnement via les RUTP mettent en danger l'équilibre écologique. Ces polluants ont, en effet, des impacts négatifs reconnus sur les milieux récepteurs tels que la désoxygénation du milieu due aux apports de matière organique, la pollution microbiologique liée à l'apport d'agents pathogènes, et la pollution chimique associée aux micropolluants minéraux et organiques.

Depuis cette prise de conscience de l'impact des RUTP sur les milieux récepteurs, la gestion des eaux pluviales a pris une place croissante dans les problèmes d'assainissement. Les investissements prévus à cet effet se chiffrent à plusieurs milliards d'euros. Ils visent aujourd'hui à la préservation et la reconquête du milieu naturel, mais aussi à l'application de la directive européenne relative au traitement des eaux urbaines résiduaires (Directive 91/271/CE du 21 mai 1991), qui impose le traitement des surverses unitaires pour les événements non exceptionnels. A plus long terme, la nouvelle directive cadre européenne sur l'eau (Directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000) vise pour 2015 au bon état écologique des eaux souterraines et superficielles en Europe, et exige la réduction ou la suppression des rejets de certaines substances classées comme dangereuses ou dangereuses prioritaires.

De nombreuses études consacrées à la pollution des effluents unitaires de temps de pluie en milieu urbain, menées pour la plupart entre 1970 et 1995, ont confirmé l'importance des RUTP et leur impact sur les milieux naturels (Krejci *et al.*, 1987 ; Bachoc, 1992 ; Chebbo, 1992 ; Saget, 1994). Les résultats obtenus ont certes permis d'acquérir les premiers éléments sur les caractéristiques des RUTP, mais délivrent seulement quelques idées sur les processus de formation et de transfert des micropolluants dans un réseau d'assainissement unitaire. Ces connaissances se sont avérées trop limitées pour comprendre dans leur intégralité les mécanismes de formation et de transfert des polluants par temps de pluie.

II CADRE DE LA THESE

Afin d'améliorer les connaissances concernant les sources, les caractéristiques et les mécanismes de génération et de transport des polluants véhiculés par les RUTP dans un réseau d'assainissement unitaire, le CEREVE (Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement) a initié, dès 1994, le programme de recherche OPUR : Observatoire des Polluants Urbains.

II.1 Phase 1 du programme OPUR : « Génération et transport de la pollution des rejets urbains de temps de pluie en réseau d'assainissement unitaire »

Entre 1994 et 2000, un premier programme pluriannuel, intitulé « Génération et transport de la pollution des rejets urbains de temps de pluie en réseau d'assainissement unitaire », s'est attaché à étudier l'ensemble de ces mécanismes aux différents niveaux de

cheminement de l'eau en milieu urbain, à l'échelle d'un petit bassin versant. Dans ce but fut équipé le bassin versant expérimental du Marais (4^{ème} arrondissement de Paris, 42 ha), situé en centre-ville et drainé par un réseau unitaire. La phase 1 du programme OPUR poursuivait trois objectifs :

- Caractériser la pollution issue des eaux de ruissellement, des eaux usées et des effluents unitaires de temps de pluie
- Etudier les mécanismes de formation et de transfert de cette pollution en surface et dans le réseau d'assainissement unitaire
- Evaluer, sur un même site, la contribution des différentes sources à la pollution des effluents unitaires de temps de pluie

Les résultats obtenus sur ce bassin ont mis en exergue une évolution importante des flux et de la nature des polluants entre l'entrée et la sortie du réseau d'assainissement lors d'événements pluvieux (augmentation des concentrations en MES, en matière organique et en hydrocarbures, diminution des concentrations en éléments métalliques – Cd, Pb, Zn et Cu –, augmentation de la fraction particulaire pour certains paramètres, etc.) (Gromaire, 1998 ; Gonzalez, 2001 ; Garnaud, 1999). Ces observations ont ainsi révélé que le réseau d'assainissement n'est pas seulement un système de transport, mais constitue un réacteur physico-chimique qui conditionne par ses caractéristiques la qualité des eaux en milieu urbain.

Les diverses investigations menées sur ce bassin ont ensuite permis d'évaluer la contribution des eaux usées, des eaux de ruissellement et des échanges avec le réseau, aux flux de polluants générés par temps de pluie. Les bilans de masses réalisés entre les flux entrant et ceux transitant à l'exutoire ont souligné le rôle majeur des stocks constitués au sein du réseau lors d'événements pluvieux. Pour les MES et la pollution en matière organique, Gromaire (1998) estime que l'érosion des dépôts contribue entre 40 et 80 % de la masse polluante rejetée par temps de pluie. Dans le cas des hydrocarbures, Gonzalez (2001) précise que l'érosion de ces stocks génère 75 % des flux d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et 48 % des flux d'hydrocarbures aliphatiques (HA). Les études menées par Ahyerre (1999) ont permis d'identifier le dépôt érodé pour le bassin versant du Marais. Ce dépôt correspond à une couche organique située à l'interface eau-sédiment, et constituée essentiellement de matière organique, de papiers et de résidus alimentaires (Oms, 2003). Cette couche se formerait par temps sec et serait facilement remobilisable lors d'événements pluvieux.

II.2 Phase 2 du programme OPUR : « Evolution spatiale des caractéristiques et des origines des polluants dans un réseau d'assainissement unitaire »

A l'issue de la phase 1 du programme OPUR, il paraissait nécessaire d'approfondir et de confirmer, pour d'autres échelles spatiales, les connaissances acquises, pour le bassin versant du Marais, sur la génération des polluants de temps de pluie et les processus de transfert dans le réseau d'assainissement.

Dans ce but, le CEREVE en partenariat avec la ville de Paris, le Syndicat Interdépartemental de l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP) et l'Agence de l'Eau Seine - Normandie (AESN), a intégré le bassin du Marais dans une série de 6 bassins de taille croissante (de 42 à 2 580 ha). La phase 2 du programme OPUR (2001 - 2006), intitulée « Evolution spatiale des caractéristiques et des origines des polluants dans un réseau d'assainissement unitaire », vise aujourd'hui au moyen de ce dispositif expérimental à mieux cerner l'évolution des caractéristiques et des sources de polluants des RUTP entre l'amont et

l'aval d'un grand bassin versant urbain. Plusieurs questions ont été plus précisément formulées :

- **Les flux et la nature des polluants transitant par temps sec et par temps de pluie évoluent-ils en fonction de l'échelle spatiale ?**

Les résultats obtenus à l'échelle du bassin du Marais ont mis en exergue une évolution des caractéristiques des polluants entre l'entrée et la sortie du réseau d'assainissement. Aujourd'hui, il est en effet important de s'interroger sur l'évolution de ces caractéristiques pour des durées de transfert plus longues, et d'identifier si les flux et la nature des polluants se stabilisent à partir d'une certaine échelle spatiale.

- **Le réseau contribue-t-il majoritairement, quelle que soit l'échelle spatiale considérée, aux flux de polluants générés par temps de pluie ?**

Les résultats obtenus sur le Marais en termes de contribution ne sont peut-être pas représentatifs des processus de transfert sur d'autres bassins versants. En effet, les conditions de transport solide défavorables sur ce bassin entraînent un encrassement particulièrement important du réseau. Cet encrassement pourrait être responsable de la contribution importante des échanges avec le réseau. Pour des bassins versants présentant des conditions de transport plus favorables, il convient donc d'étudier les processus de transfert, afin d'évaluer si la contribution des échanges avec le réseau demeure une source prépondérante des flux de polluants. L'étude des particules issues des échanges avec le réseau doit permettre par ailleurs d'identifier si la nature du dépôt érodé évolue en fonction de l'échelle spatiale.

- **Quelle est la décantabilité des MES et des polluants particuliers des effluents unitaires de temps de pluie aux différentes échelles spatiales considérées ?**

De nombreuses études effectuées sur les RUTP ont mis en évidence que les particules en suspension constituent le principal vecteur des polluants et recommandent, par conséquent, la décantation comme moyen efficace de traitement (Chebbo, 1992 ; Bertrand-Krajewski, 1994 ; Gromaire, 1998). Or pour concevoir, dimensionner et gérer les ouvrages de traitement par décantation, une bonne connaissance de la vitesse de sédimentation des MES et des polluants est nécessaire. Ces connaissances sont cependant très limitées, et il convient à ce jour de mieux cerner les caractéristiques des particules transitant dans le réseau d'assainissement parisien à différentes échelles spatiales, de façon à compléter les données disponibles sur la vitesse de sédimentation des MES (Phase 1 du programme OPUR), et à donner également les premiers éléments sur la distribution des polluants par classes de vitesses de chute.

L'objectif final de ces recherches est la mise au point d'outils d'aide à la compréhension et à la gestion des eaux urbaines. Les enjeux sont doubles. Il s'agit d'une part d'orienter des solutions de traitement de la pollution des effluents unitaires de temps de pluie, tant préventives que curatives, et plus généralement de fournir les éléments pour une politique globale de gestion des eaux pluviales.

III OBJECTIFS DE LA THESE ET PLAN DU DOCUMENT

Ce doctorat s'intègre dans la phase 2 du programme OPUR et s'est intéressé plus spécifiquement aux hydrocarbures (HA et HAP). Ce travail cherche non seulement à répondre aux interrogations précédemment soulevées, mais essaie de délivrer une vision globale du comportement et du devenir des hydrocarbures au sein du réseau d'assainissement parisien par temps sec et par temps de pluie. De ce fait, une partie de ces travaux s'oriente vers l'étude des Voies d'Introduction des micropolluants dans le Réseau d'Assainissement (VIRA). La

connaissance précise des modes d'introduction des hydrocarbures dans le réseau s'avère en effet indispensable afin de mieux comprendre les mécanismes de transfert dans le réseau.

Les différentes étapes de ce travail permettent ainsi d'améliorer les connaissances actuelles sur l'introduction et le transfert par temps sec et par temps de pluie des hydrocarbures dans le réseau d'assainissement parisien. Les principaux objectifs sont :

1) Par temps sec :

- L'étude des VIRAs, c'est-à-dire les effluents domestiques et les eaux de lavage,
- La caractérisation des eaux usées de temps sec aux différentes échelles spatiales et l'étude de leur variabilité spatiale à l'échelle de l'observatoire,

2) Par temps de pluie

- L'étude des VIRAs, soit les eaux de ruissellement de toitures et de chaussées,
- La caractérisation des effluents unitaires de temps de pluie aux différentes échelles spatiales et l'étude de leur variabilité spatiale sur les bassins versants étudiés,
- L'étude de la répartition des HAP par classe de vitesse de chute,
- L'évaluation des contributions des eaux usées, des eaux de ruissellement et des échanges avec le réseau, aux flux de HA et de HAP générés par temps de pluie.

Ce mémoire s'articule en 5 parties :

1) La première partie est une **synthèse bibliographique** qui présente de manière générale les HA et les HAP (propriété, toxicité, sources génératrices, etc.) et dresse un état des connaissances sur la pollution en hydrocarbures introduite, stockée et sortante d'un réseau d'assainissement unitaire. Deux approches ont été adoptées. La première recense les diverses études menées individuellement en France et à l'étranger sur les VIRAs, les stocks, les eaux usées ou les effluents unitaires. La seconde synthétise l'ensemble des connaissances acquises pour les hydrocarbures sur le bassin versant du Marais au cours de ces dix dernières années. Cette synthèse a donné lieu à l'article suivant :

Review on the hydrocarbon fate within combined sewers: case of "Le Marais" urban catchment (1994 - 2005). J. Gasperi, V. Rocher, R. Moilleron et G. Chebbo. *Polycyclic Aromatic Compounds*. Accepté.

2) La deuxième partie est consacrée au **contexte expérimental**. Toutes les informations nécessaires à la compréhension des flux polluants (description des sites de mesure, population, étude du fonctionnement du réseau par temps sec et par temps de pluie, etc.) sont dans cette partie brièvement condensées. Une description rapide des protocoles analytiques et expérimentaux est également donnée.

3) La troisième partie, intitulée « **Introduction et transfert des hydrocarbures par temps sec** » propose une vision globale des mécanismes d'introduction et de transfert des hydrocarbures par temps sec dans le réseau d'assainissement parisien. Cette partie comprend 2 chapitres.

✓ Le premier s'attache à étudier la pollution en hydrocarbures véhiculée par les effluents domestiques et les eaux de lavage de la voirie. Les résultats obtenus sur ces VIRAs sont respectivement synthétisés dans les 2 articles ci-dessous :

Contribution of domestic effluents to hydrocarbon levels of dry weather flows in combined sewers. J. Gasperi, V. Rocher, S. Azimi, S. Garnaud, G. Varrault, R. Moilleron, G. Chebbo. *Urban Water 2006*, 3 (4): 225-233.

Hydrocarbon loads from street cleaning practices: comparison with dry and wet weather flows in a Parisian combined sewer system. J. Gasperi, V. Rocher, R. Moilleron, G. Chebbo. *Polycyclic Aromatic Compounds 2005*, 25 (2): 169-181.

✓ Le second chapitre traite de la variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps sec dans le réseau. L'article ci-dessous présente les principales conclusions obtenues pour l'ensemble des paramètres polluants étudiés dans le cadre de la phase 2 du programme OPUR.

Variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps sec dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. J. Gasperi, M. Kafi-Benyahia, C. Lorgeoux, R. Moilleron, M. C. Gromaire, G. Chebbo. *Techniques Sciences et Méthodes 2006*. Sous presse.

4) La quatrième partie (« **Introduction et transfert des hydrocarbures par temps de pluie** ») offre une vision généralisée des processus par temps de pluie. Elle est scindée en 4 chapitres :

✓ Le premier chapitre revient sur les résultats obtenus au cours des précédentes expérimentations sur les eaux de ruissellement de toitures et de chaussées, afin d'évaluer précisément les caractéristiques de la pollution en hydrocarbures véhiculée par les VIRA de temps de pluie.

✓ Le second chapitre étudie la variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps de pluie à l'échelle des différents bassins versants étudiés. Comme la synthèse réalisée par temps sec, cet article délivre non seulement pour les hydrocarbures, mais aussi pour l'ensemble des paramètres polluants étudiés, les principaux résultats obtenus :

Variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. J. Gasperi, M. Kafi-Benyahia, C. Lorgeoux, R. Moilleron, M. C. Gromaire, G. Chebbo. *Techniques Sciences et Méthodes 2006*. Sous presse.

✓ Le troisième chapitre a pour vocation d'étudier la répartition des HAP par classe de vitesses de chute. Les principales conclusions sur la vitesse de sédimentation des HAP particuliers des effluents unitaires de temps de pluie sont synthétisées dans l'article :

Distribution of PAHs within the sewage settling velocity grading curve. J. Gasperi, C. Lorgeoux, R. Moilleron, G. Chebbo. *Water Research*. En préparation.

✓ Le dernier chapitre s'attache à évaluer la contribution des eaux usées, des eaux de ruissellement et de l'érosion des stocks accumulés par temps sec aux flux de HA et de HAP de temps de pluie. L'évaluation des contributions s'est basée sur des bilans massiques entre les masses entrantes et sortantes du réseau.

5) Enfin, la dernière partie (**Conclusions générales et perspectives**) synthétise les principaux résultats de ce travail de recherche, leur implication en termes de gestion des eaux pluviales et dresse les perspectives pour les recherches futures.

Au cours de ce programme pluriannuel, quatre thèses ont été effectuées sur des thématiques de recherches diverses. Bien que chacune des 4 thèses réalisées corresponde à une

problématique de recherche spécifique, certains thèmes de recherches abordés dans ce manuscrit ont été le fruit de collaborations entre les doctorants.

Tout d'abord, l'étude des VIRA a été menée en étroite collaboration avec Vincent Rocher. Dans certains cas, les jeux de données préalablement constitués ont nécessité d'être complétés (effluents domestiques, sources génératrices d'hydrocarbures), dans d'autres, les résultats obtenus ont été finalisés (eaux de lavage de la voirie).

Thèse	Thématique de recherche
Claire OMS (2003)	Localisation, nature et dynamique de l'interface eau-sédiment en réseau d'assainissement unitaire
Vincent ROCHER (2003)	Introduction et stockage de la pollution des hydrocarbures et des éléments métalliques dans le réseau d'assainissement parisien
Mounira KAFI-BENYAHIA (2006)	Variabilité spatiale des caractéristiques et des origines de la pollution de temps de pluie en réseau d'assainissement unitaire
Johnny GASPERI (2006)	Introduction et transfert des hydrocarbures à différentes échelles spatiales dans le réseau d'assainissement parisien

Une seconde collaboration a été ensuite initiée avec Mounira Kafi-Benyahia. Cette collaboration a concerné l'étude de la variabilité spatiale des polluants transitant par temps sec et par temps de pluie dans le réseau d'assainissement parisien. Les deux articles restituant les principaux résultats de l'ensemble des paramètres étudiés au cours de la phase 2 du programme OPUR ont été élaborés au sein de cette collaboration. Les résultats mentionnés pour les paramètres globaux (MES, MVS, matière organique et azotée) et les métaux lourds (Cd, Cu, Pb et Zn) sont tirés de son travail.

PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Regards de chaussées : Corée



(<http://sewers.artinfo.ru/exhibition/exhib-e.htm>)

« D'après une enquête réalisée en 1980 auprès de 1 000 habitants de Providence (USA),
11 % avouent déverser leur huile de vidange dans le réseau d'assainissement »

- Hoffman et Quinn (1984) -

Partie I : Synthèse bibliographique

I	PRESENTATION DES HYDROCARBURES	18
I.1	Généralités.....	18
I.1.1	Les hydrocarbures aromatiques polycycliques	18
I.1.2	Les hydrocarbures aliphatiques ou <i>n</i> -alcane	19
I.1.3	Les marqueurs bio-géochimiques	19
I.2	Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures	20
I.2.1	Dégradation.....	20
I.2.2	Toxicité des hydrocarbures	21
I.2.3	Solubilité et hydrophobie des hydrocarbures.....	23
I.2.4	Cadre réglementaire	24
I.3	Sources d'hydrocarbures	25
I.3.1	Principales sources émettrices d'hydrocarbures	25
I.3.2	Outils d'identification des sources.....	25
II	INTRODUCTION, STOCKAGE ET TRANSFERT DES HYDROCARBURES DANS LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT UNITAIRE.....	32
II.1	Connaissances et enseignements des différentes études menées en dehors du bassin versant expérimental du Marais	33
II.1.1	Les Voies d'Introduction dans le Réseau d'Assainissement	33
II.1.2	Les stocks formés dans le réseau	46
II.1.3	Les sorties du réseau d'assainissement.....	48
II.1.4	Conclusions sur les connaissances et enseignements des différentes études.....	58
II.2	Enseignements et connaissances relatifs aux hydrocarbures obtenus sur le bassin versant du Marais (1994 - 2005)	60
	Review on the hydrocarbon fate within combined sewers: case of "Le Marais" urban catchment (1994 - 2005). <u>J. Gasperi</u> , V. Rocher, R. Moilleron et G. Chebbo. <i>Polycyclic Aromatic Compounds</i> . Accepté.	
III	CONCLUSIONS SUR L'ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	74

I PRESENTATION DES HYDROCARBURES

I.1 Généralités

Les hydrocarbures sont des molécules composées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène. On distingue trois séries distinctes d'hydrocarbures : la série aliphatique, la série alicyclique et la série aromatique. Les hydrocarbures aliphatiques (HA) sont constitués de chaînes carbonées linéaires qui peuvent être saturées ou posséder une ou plusieurs doubles ou triples liaisons (alcane/alcène/alcynes). Les hydrocarbures alicycliques peuvent également être saturés ou posséder une ou plusieurs doubles liaisons, on parle alors respectivement de cyclanes et de cyclènes (Arnaud, 1983). Cependant, la structure cyclique est incompatible avec les triples liaisons du fait de leur géométrie linéaire, à moins que la molécule ne contienne un minimum de 8 carbones (cyclynes). Il existe aussi des hydrocarbures bi- voir tricycliques (Arnaud, 1983 ; Brandt, 1992). Enfin, la série aromatique ne comprend que des hydrocarbures insaturés. Elle rassemble tous les composés renfermant un ou plusieurs noyaux aromatiques. Les hydrocarbures aromatiques contenant plusieurs noyaux aromatiques accolés sont appelés hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

I.1.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Ce sont des molécules principalement formées par la condensation de cycles benzéniques. Cette condensation peut être linéaire (anthracène) ou bien angulaire (phénanthrène). Certains auteurs ont même subdivisé ce groupe d'HAP en deux catégories en fonction de la disposition relative des cycles condensés. Ils ont ainsi défini les systèmes katannelés et péri-condensés qui correspondent respectivement aux molécules dont le carbone tertiaire est engagé dans une liaison entre deux cycles (anthracène) et dans une liaison entre trois cycles (pyrène) (Bjorseth et Becher, 1986). Cependant, bien que la plupart des molécules soient formées par des réactions de condensation, certains HAP ont leurs cycles liés par les sommets ou même grâce à des chaînes aliphatiques (Arnaud, 1983).

La majorité des HAP est constituée de 2 à 6 cycles et les poids moléculaires varient approximativement entre 130 et 280 g.mol⁻¹. Les HAP peuvent être subdivisés en 2 sous-groupes : les HAP de faible masse moléculaire et les HAP de masse moléculaire élevée. Il est communément admis que les HAP légers ont un nombre de cycles compris entre 2 et 3, alors que les HAP lourds sont composés de 4 à 6 cycles (Wang *et al.*, 1999 ; Zeng et Vista, 1997). Cependant, certains auteurs n'utilisent pas cette classification. Par exemple, Yang *et al.* (1998) considèrent 3 classes : les HAP de faible (2 à 3 cycles), moyen (4 cycles) et haut poids moléculaire (5 à 7 cycles).

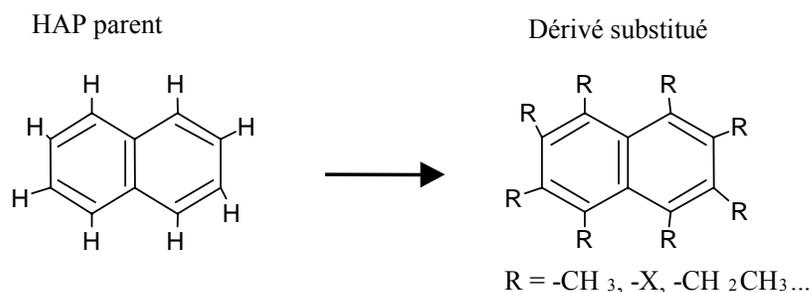


Figure I.1 : Dérivé substitué du Naphtalène

A chaque HAP est associé un certain nombre de molécules dérivées qui se différencient par la présence de radicaux alkylés (méthyl, éthyl, etc.) (Figure I.1). L'ensemble de ces molécules constitue le groupe des "homologues substitués" et se distingue du composé initial, dénué de radicaux, généralement appelé composé "parent".

I.1.2 Les hydrocarbures aliphatiques ou *n*-alcane

Les hydrocarbures aliphatiques sont constitués de chaînes carbonées linéaires qui peuvent être saturées ou posséder une ou plusieurs doubles ou triples liaisons (alcane / alcène / alcyne). Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes focalisés sur les composés aliphatiques à chaînes saturées : les *n*-alcane (C_nH_{2n+2}). De la même manière que pour les composés aromatiques, la famille des *n*-alcane est généralement subdivisée en 2 sous-groupes : les *n*-alcane légers (chaîne linéaire ≤ 20 carbones) et les *n*-alcane lourds (chaîne linéaire > 20 carbones).

I.1.3 Les marqueurs bio-géochimiques

Parmi les biomarqueurs, on distingue les biomarqueurs linéaires (hydrocarbures isoprénoïques) et cycliques (hopanes et terpènes). Les 2 hydrocarbures isoprénoïques les plus fréquemment rencontrés sont le pristane et le phytane (Figure I.2, a et b). Les hopanoïdes sont constitués d'un squelette pentacyclique très stable permettant l'emploi de ces molécules comme marqueurs (Figure I.2, c). Dans la famille des hopanoïdes, nous distinguons toutes sortes de groupes fonctionnels : les alcane, les alcools, les acides, les aldéhydes, les cétones etc. (Rodier, 1999). Parmi les alcane hopaniques, les principaux mesurés sont, selon la littérature, le C29, C30 $\alpha\beta$ hopane (17 α (H), 21 β (H)-30-norhopane) (17 α (H), 21 β (H) hopane), le Ts (18 α (H), 21 β (H) 22, 29, 30 trisnorhopane), le Tm (17 α (H), 21 β (H) 22, 29, 30 trisnorhopane), ainsi que les C32 (22S/22R) $\alpha\beta$ bishopane et C33 (22S/22R) $\alpha\beta$ trishopane (Wang *et al.*, 1997). Les hydrocarbures terpéniques ont pour formules brutes $C_{10}H_{16}$ (monoterpènes), $C_{15}H_{24}$ (sesquiterpènes), $C_{20}H_{32}$ (diterpènes), $C_{30}H_{48}$ (triterpènes) et $C_{40}H_{64}$ (tetraterpènes). Au sens strict, ce sont des hydrocarbures, mais ils peuvent aussi posséder différents groupes fonctionnels comme des alcools, aldéhydes, cétones et acides. Tous les composés terpéniques se présentent structurellement comme des polymères de l'isoprène (Figure I.2, d).

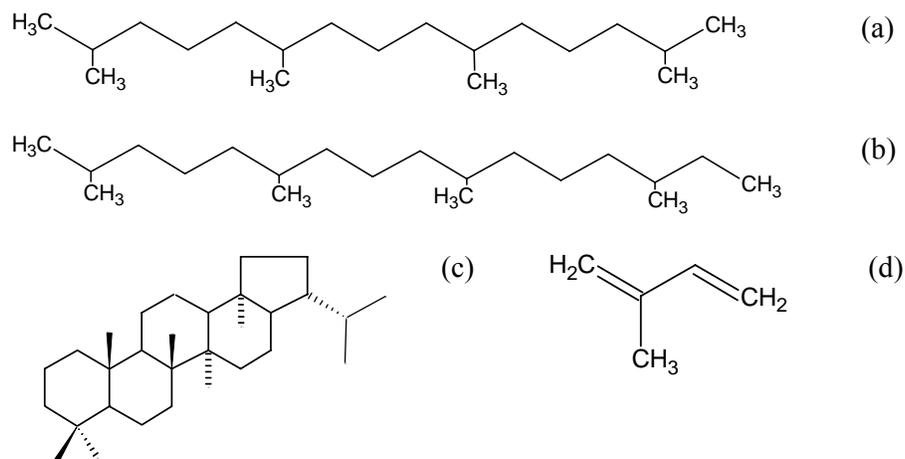


Figure I.2 : Structure des composés isoprénoïques, pristane et phytane (a et b), du squelette des hopanes (c) et de l'isoprène (d)

I.2 Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures

I.2.1 Dégradation

Les hydrocarbures présentent deux principales voies de dégradation : la dégradation physico-chimique (photo-oxydation) et la dégradation biologique (Bomboi et Hernandez, 1991 ; Bouloubassi et Saliot, 1993).

I.2.1.1 Cas des HAP

Au sein de la famille des HAP, la résistance à la dégradation et, par conséquent, la persistance dans le milieu, varie notablement selon la molécule considérée. Ce caractère hétéroclite de l'intensité des processus de dégradation fut à l'origine de plusieurs travaux de recherche. A travers ces derniers, les règles régissant les phénomènes de dégradation ont pu être clairement définies.

L'existence d'une corrélation entre le poids moléculaire du composé et sa résistance à la dégradation constitue le principe fondamental permettant d'expliquer l'hétérogénéité des comportements des diverses molécules aromatiques face au processus de dégradation. Ce principe s'applique à la distribution globale en HAP, mais aussi à chacun des composés considérés individuellement à travers la distribution en dérivés substitués et composés parents. Plus les molécules sont de petite taille, plus elles sont sujettes aux processus de biodégradation. Par conséquent, au sein d'un échantillon fortement dégradé, on notera une augmentation relative des composés de haut poids moléculaire (Macias-Zamora *et al.*, 2002 ; Wang *et al.*, 1997). Bence et Burns (1995), au cours de leurs études respectives sur les marées noires, ont été confrontés à ce type de phénomènes. Tous deux s'accordent à dire que les échantillons ayant subi une dégradation poussée, sont appauvris en composés légers tels que le naphthalène, le biphenyl, l'acénaphène ou l'acénaphylène. Cette perte de composés légers induit nécessairement un accroissement de la quantité relative en composés plus lourds tel que le chrysène. Pour un même composé, le degré de dégradation diffère selon qu'il s'agit d'un parent ou d'un homologue substitué. Et, pour ce dernier cas, le degré de substitution influe sur la dégradation. De manière générale, les composés à faible degré de substitution, et a fortiori les composés parents, sont plus sensibles à la dégradation. Ce principe est similaire à celui énoncé précédemment puisque, là aussi, la résistance des composés est corrélée à leur poids moléculaire. Du processus de dégradation résulte donc une augmentation de la quantité relative en homologues substitués. On acquiert une distribution que l'on qualifie de «Water Washed Distribution» au sein de laquelle les composés de haut poids moléculaire sont prédominants sur les composés de faible poids moléculaire (Bence et Burns, 1995 ; Wang *et al.*, 1997 et 1999).

I.2.1.2 Cas des *n*-alcanes

Les *n*-alcanes sont une famille de composés qui, lorsqu'ils sont émis dans l'environnement, sont sujets à une forte dégradation contrôlée par les conditions (éventuellement climatiques) et les processus naturels (dégradation microbienne). Cette dégradation cause des changements considérables dans les propriétés physiques et chimiques des huiles (Wang *et al.*, 1999). Le premier phénomène de dégradation qui se produit juste après le déversement d'hydrocarbures dans le milieu naturel est l'évaporation. Celle-ci peut avoir des conséquences importantes sur la distribution des *n*-alcanes. Il a été estimé que cette altération par évaporation pouvait aboutir à des diminutions respectives de 70 % (par rapport au volume initial), 40 et 10 % pour des huiles légères, modérément lourdes et lourdes. Dans le cas d'une dégradation faible, seuls les *n*-alcanes légers sont altérés. Par contre, si celle-ci est forte, on peut aboutir à une disparition totale des *n*-alcanes et même des isoprénoides (Wang *et al.*, 1999).

I.2.2 Toxicité des hydrocarbures

I.2.2.1 Potentiel toxique des hydrocarbures

Tous les hydrocarbures ne sont pas toxiques, cependant, de nombreux auteurs s'accordent pour dire que les HAP présentent un potentiel mutagène et cancérigène important. Par conséquent, ils sont considérés comme étant dangereux pour la santé humaine et l'environnement (Benlahcen *et al.*, 1997 ; Bouloubassi et Saliot, 1993 ; Notar *et al.*, 2001 ; Soclo *et al.*, 2000 ; Takada *et al.*, 1990). Les HAP sont en effet des molécules biologiquement actives qui, une fois absorbées par les organismes, se prêtent à des réactions de transformation sous l'action d'enzymes conduisant à la formation d'époxydes et/ou de dérivés hydroxylés. Les métabolites ainsi formés peuvent avoir un effet toxique plus ou moins marqué en se liant à des molécules biologiques fondamentales telles que les protéines, l'ARN, l'ADN et peuvent provoquer des dysfonctionnements cellulaires. Outre leurs propriétés cancérigènes, les HAP présentent également un caractère mutagène dépendant de la structure chimique des métabolites formés. Ils peuvent aussi entraîner une diminution de la réponse du système immunitaire augmentant ainsi les risques d'infection.

Devant l'impossibilité de mesurer l'ensemble des molécules (il existe plus de 600 composés), l'Agence pour la Protection de l'Environnement Américaine (US-EPA) a incorporé 16 HAP à une liste de polluants prioritaires (Figure I.3).

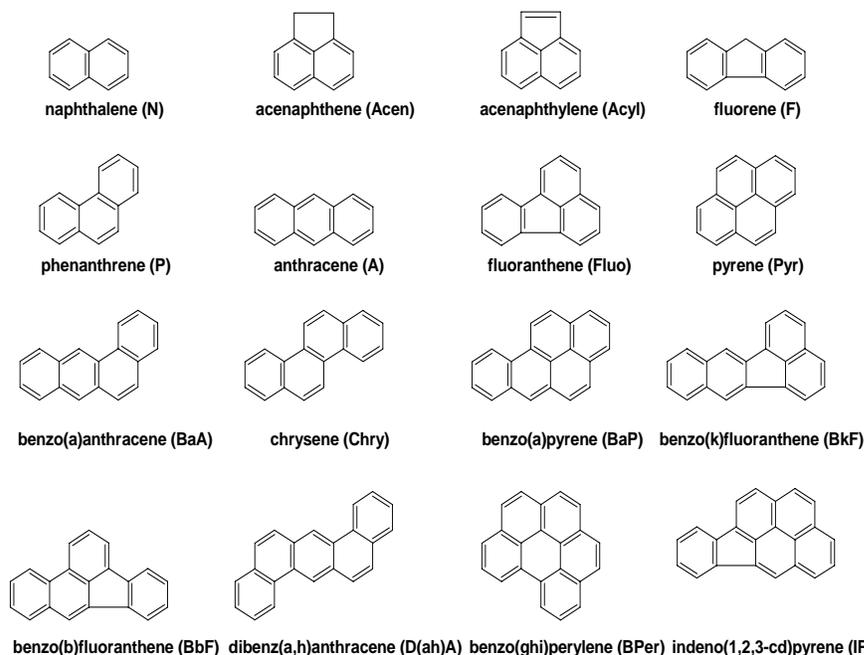


Figure I.3 : 16 HAP de la liste prioritaire de l'US-EPA et abréviations communément utilisées

Parmi les 16 HAP de l'US-EPA, six sont classés par le Centre International de Recherche sur le Cancer (IARC) comme des cancérigènes probables (groupe 2A : Benzo(a)pyrène, Benzo(a)anthracène, Dibenzo(a,h)anthracène) ou comme des cancérigènes possibles pour l'homme (groupe 2B : Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Indéno(c,d)pyrène). Les autres HAP de la liste ne sont pas classifiés (groupe 3) ou n'ont pas été évalués.

La toxicité des hydrocarbures aliphatiques est moins importante que celle des HAP. Cependant, les films huileux et quelquefois colorés qui se forment à la surface de l'eau, en

diminuant la capacité de réoxygénation et en enrobant les floculats, gênent les opérations de coagulation et de filtration dans les stations d'épuration (Jauzein *et al.*, 1995). La présence de forte concentration d'hydrocarbures à la surface d'un milieu aquatique peut, par engluement, causer une perte d'isolation thermique et de flottabilité chez les mammifères et les oiseaux, ainsi qu'affecter le plancton, les algues et la faune microscopique (Jauzein *et al.*, 1995).

1.2.2.2 Les voies d'exposition

1.2.2.2.a L'alimentation

L'alimentation demeure la principale source d'exposition au HAP. Selon Stahl *et al.* (2004), elle contribue à plus de 90 % de l'absorption journalière de HAP. De nombreux HAP ont été en effet identifiés dans les denrées alimentaires, notamment dans les aliments fumés, les graisses, les huiles, les plantes et les boissons. Les teneurs ou les concentrations de certains aliments communément consommés sont données dans le Tableau I.1. Lucas (1995) mentionne des doses journalières via l'alimentation pouvant varier de 3 à 12 $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}$. Cette dernière peut augmenter avec la consommation de thé ou de café. Par exemple, Lin *et al.* (2005) précisent qu'une consommation de 10 g de thé par jour conduit à une ingestion de 6,4 μg de HAP (somme des 16 de l'US-EPA).

Tableau I.1 : Teneurs en HAP de différents produits de consommation

Aliments	Unité	min	max	Références
Lait	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,01	0,09	
Poisson	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,10	0,10	
Viande	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,11	0,69	
Fruits	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,50	2,40	
Graine	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,60	9	
Tomate	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	1,06	1,06	Lucas (1995)
Fromage	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	1,70	1,70	
Huile et graisse	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	3,40	66	
Poisson fumé	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	9	36	
Pomme de terre	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	11	21	
Viande fumée	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	12	35	
Huile d'olive	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		31	Moret et
Huile de tournesol	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		91	Conte (2000)
Thé	$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	18,7	31,4	Bishnoi <i>et al.</i>
Café	$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	16,5	18,24	(2005)

Il s'agit de la somme des 16 HAP de l'US-EPA

En France, la législation fixe maintenant une limite maximale en benzo[a]pyrène (B(a)P) des viandes et produits fumés de charcuterie à 1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. La plupart des pays de l'Union Européenne ont adopté également cette limite. Certains pays l'ont élargie à d'autres denrées alimentaires comme les poissons fumés et les fromages. De plus, la directive 88/388/CEE du 22 juin 1988 relative aux arômes destinés aux denrées alimentaires fixe une teneur maximale en HAP de 0,03 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

1.2.2.2.b L'air extérieur

La concentration de HAP dans l'air varie en fonction de la zone et de la saison considérées (Stahl *et al.*, 2004). Les concentrations les plus élevées se trouvent en milieu urbain et sont maximales au cours de l'hiver en raison des émissions en hydrocarbures du chauffage urbain (Ollivion *et al.*, 2002 ; Azimi *et al.*, 2005). De manière générale, les teneurs s'échelonnent entre 0,001 et 2 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ dans les zones rurales et entre 0,1 et 60 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ dans les agglomérations. Des niveaux de 20 à 400 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ de B(a)P ont été trouvés dans des

atmosphères très polluées (Lucas, 1995 ; Stahl *et al.*, 2004). Dans le milieu professionnel, le Ministère du Travail n'a pas défini la valeur limite ou maximale d'exposition. Il préconise seulement une mesure globale des HAP particuliers sous la forme de la fraction soluble des polluants atmosphériques. Cette valeur limite d'exposition est de $0,2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

I.2.2.2.c Le tabac

La quantité de HAP adsorbée quotidiennement augmente avec la consommation de tabac. Pour un fumeur, la consommation d'un paquet (20 cigarettes) entraîne une adsorption de 2 à 5 μg (Rogge *et al.*, 1994). Cette quantité atteint entre 6 à 15 μg pour des fumeurs, fumant jusqu'à 3 paquets par jour. Le Tableau I.2 donne la composition en HAP de trois types de cigarettes communément trouvées dans le commerce. La teneur totale en HAP varie entre 175 et 2 250 ng par cigarette (Forehand *et al.*, 2000).

Tableau I.2 : Quantités émises d'HAP (ng) par cigarette (Forehand *et al.*, 2000)

HAP	Type 1	Type 2	Type 3
N	361,7	57,5	893,2
F	239	33,8	584,5
P	147,7	31	366,3
A	35,8	13,9	88,9
Fluo	51,6	16,2	126,7
Pyr	32,1	10,2	80
Chry	11,2	4,7	27,5
B(b,k)F	11,2	3,2	26,6
B(e)P	6,4	2	15,1
B(a)P	7,6	1,6	18,4
IP	3,5	0,2	8,8
D(ah)A	2,3	0,3	5,6
BPer	2,3	0,4	5,2
Somme	912,4	175	2246,8

I.2.3 Solubilité et hydrophobie des hydrocarbures

La solubilité, exprimée en $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, correspond à la concentration du produit en phase aqueuse lorsque l'équilibre est atteint. Excepté pour le naphthalène ($31,7 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), les solubilités des HAP dans l'eau sont modérées à très faibles pour les HAP lourds (Tableau I.3). La solubilité est également fonction de la fraction molaire de chaque composé dans le mélange de polluant, ainsi que de la teneur en matière organique de la phase particulaire. La solubilité des hydrocarbures aliphatiques dans l'eau est variable mais jamais élevée. On note des valeurs de 3 à $30 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ pour les composés de *n*-C5 à *n*-C7, $0,07 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ pour le *n*-C9 et $0,007 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ pour le *n*-C12 (Arnaud, 1983).

Le coefficient de partage octanol – eau (K_{ow}) traduit la répartition d'une molécule d'un soluté entre la phase lipophile (octan-1-ol) et la phase hydrophile (eau). Ce coefficient donne une indication sur sa capacité à s'adsorber sur des surfaces hydrophobes. Par exemple, ce coefficient est un bon indicateur de la capacité des polluants à pénétrer les membranes biologiques qui sont des bicouches lipidiques et donc à s'accumuler dans les organismes vivants. Pour les HAP, les $\log K_{ow}$ varient de 3,4 à 6,8 (Mackay et Hickie, 2000) (Tableau I.3). Les K_{ow} sont relativement élevés, ce qui indique un fort potentiel d'adsorption sur les matières particulaires, mais aussi sur la matière organique. Du fait de ces valeurs de K_{ow} élevées, les HAP pourront être extraits par des solvants organiques ou des tensioactifs. Pour les hydrocarbures aliphatiques, les valeurs de K_{ow} sont de l'ordre de 3,5 à 5,0 (données INERIS).

Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques des HAP (Baumard 1997 ; Mackay et Hickie, 2000)

HAP	PM (g.mol ⁻¹)	Solubilité (mg.l ⁻¹)	Log K _{ow}
Naphtalène	128	31,7	3,37
Acénaphène	152	3,7	3,92
Acénaphthylène	153	-	4,1
Fluorène	166	1,68	4,18
Phénanthrène	178	1,0	4,46
Anthracène	178	0,045	4,5
Fluoranthène	202	0,206	4,9
Pyrène	202	0,132	4,88
Benzo[a]anthracène	228	0,0094	5,63
Chrysène	228	0,0018	5,63
Benzo[b]fluoranthène	252	0,0015	6,04
Benzo[k]fluoranthène	252	0,0080	6,21
Benzo[a]pyrène	252	0,0016	6,06
Dibenzo[ah]anthracène	278	0,0050	6,86
Benzo[ghi]pérylène	276	0,0007	6,78
Indéno[123,-cd]pyrène	276	0,0002	6,58

PM = poids moléculaire, Solubilité dans l'eau, log K_{ow} = coefficient de partage octanol – eau

1.2.4 Cadre réglementaire

A cause de leur propriété physico-chimique, les HAP sont classés parmi les polluants organiques persistants (POP). Au niveau international, la limitation de ces polluants a donc nécessité une entente à l'échelle mondiale et a fait l'objet du protocole d'Aarhus signé en juin 1998 dans le cadre de la Convention de Genève sur la Pollution Transfrontalière Longue Distance, sous l'égide de la Commission Economique des Nations Unies pour l'Europe (CEE-NU). Ce protocole a pour but de contrôler, de réduire ou d'éliminer les émissions des POP d'origine industrielle tels que les dioxines, les polychlorobiphényles (PCB) et les HAP. Ce protocole a été ratifié par la France le 25 juillet 2003 et est entré en vigueur le 23 octobre 2003.

En Europe, le décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine (à l'exception des eaux minérales naturelles) indique que la somme des concentrations en benzo[b]fluoranthène (B(b)F), benzo[k]fluoranthène (B(k)F), benzo[a]pyrène (B(a)P), benzo[g,h,i]pérylène (BPer) et indéno[1, 2, 3-cd]pyrène (IP) ne doit pas excéder 0,1 µg.l⁻¹, la concentration en benzo[a]pyrène ne devant pas dépasser 0,01 µg.l⁻¹. L'Organisation Mondiale pour la Santé (OMS) définit les limites pour l'eau potable à 5 µg.l⁻¹ pour le fluoranthène et 0,7 µg.l⁻¹ pour le benzo[a]pyrène. Au regard de la nouvelle Directive Cadre Européenne 2000/60/DCE, la liste des HAP correspond à 5 substances (B(b)F, B(k)F, B(a)P, BPer et IP), plus le naphtalène (N), l'anthracène (A) et le fluoranthène (Fluo). Ce dernier composé est considéré comme indicateur d'autres HAP plus dangereux. On peut noter que les composés choisis ne sont pas forcément les plus toxiques pour les milieux aquatiques, comme le sont le Chrysène (Chry) ou le benzo[a]anthracène (B(a)A) (INERIS).

I.3 Les sources d'hydrocarbures

I.3.1 Principales sources émettrices d'hydrocarbures

Nous pouvons distinguer deux sources principales d'hydrocarbures : les sources naturelles et les sources anthropiques. Les premières correspondent aux hydrocarbures naturellement produits par les végétaux. On les retrouve en effet dans les cires des végétaux supérieurs et, en quantité moindre, dans les résines et les déchets microbiens (Aboul-Kassim et Simoneit, 1995 et 1996 ; Bomboi et Hernandez, 1991 ; Colombo *et al.*, 1989). Les hydrocarbures issus des végétaux terrestres et marins restent cependant à l'état de traces (Aboul-Kassim et Simoneit, 1995). Les végétaux produisent essentiellement des hydrocarbures aliphatiques. Les feux de forêt et de prairie sont considérés comme l'apport naturel le plus important, avec les éruptions volcaniques. L'érosion des roches contribue également mais à moindre hauteur, à l'apport naturel total biologique (Hahn et Rudiger, 1994).

Deux sources anthropiques sont généralement distinguées : d'une part les sources pétrolières, correspondant à une pétrogenèse à basse température, et d'autre part les sources pyrolytiques correspondant à des processus de combustion à haute température. La circulation automobile constitue l'une des principales sources d'hydrocarbures puisqu'elle combine les deux processus. Les véhicules émettent des gaz d'échappement provenant de la combustion incomplète des carburants (Fraser *et al.*, 1997 et 1998) et sont aussi à l'origine de déversements de produits variés tels que les carburants, les huiles lubrifiantes ou les débris de pneumatiques (Bomboi et Hernandez, 1990 et 1991 ; Hahn et Rudiger, 1994 ; Takada *et al.*, 1990). Le chauffage urbain et les diverses industries employant des processus pyrolytiques (production de coke, craquage catalytique, etc.) constituent aussi des sources importantes d'hydrocarbures en milieu urbain (Aboul-Kassim et Simoneit, 1995).

I.3.2 Outils d'identification des sources

De nombreuses études ont mis en exergue la spécificité des sources de contamination en hydrocarbures à travers l'étude de leur distribution. L'objectif de cette partie est de présenter les outils communément cités dans la littérature permettant cette discrimination. Trois types de sources sont généralement distingués : les sources biologiques, pétrolières et pyrolytiques (Bomboi et Hernandez, 1991 ; Colombo *et al.*, 1989 ; Zeng *et al.*, 1997).

I.3.2.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

I.3.2.1.a Les composés caractéristiques

L'identification des sources peut se baser dans un premier temps sur la présence ou l'importance relative de certains composés caractéristiques (Tableau I.4). Ces composés sont communément reconnus comme caractéristiques des sources pyrolytiques. Certains auteurs vont au-delà de cette information, en précisant l'origine de la contamination (chauffage urbain, trafic automobile, incinérateurs, etc.). Le fluoranthène, le pyrène et le benzo[a]anthracène sont plus particulièrement considérés comme des indicateurs du trafic automobile (Dorr *et al.*, 1996 ; Yang *et al.*, 1998). Pour le chrysène, les avis divergent cependant lorsqu'il s'agit de déterminer plus précisément la nature de la source pyrolytique. Dorr *et al.* (1996) considèrent ce composé comme un indicateur des émissions par le chauffage individuel, tandis que Yang *et al.* (1998) ont défini, de manière plus générale, ce dernier comme un indicateur des émissions des incinérateurs de déchets et des véhicules à essence.

Tableau I.4 : HAP caractéristiques permettant une identification directe.

Nom	Origine du composé	Références
Chrysène (Chry)	origine pyrolytique chauffage urbain incinérateurs trafic automobile	Dorr <i>et al.</i> (1996) Yang <i>et al.</i> (1998)
Fluoranthène (Fluo)	origine pyrolytique gaz d'échappement	Colombo <i>et al.</i> (1989)
Pyrène (Pyr)	origine pyrolytique trafic automobile	Colombo <i>et al.</i> (1989) Budzinski <i>et al.</i> (1997)
Benzo[a]anthracène (B(a)A)	origine pyrolytique trafic automobile	Zeng <i>et al.</i> (1997)

I.3.2.1.b Les ratios caractéristiques

Afin d'affiner l'identification des sources, plusieurs ratios ont été établis entre les composés caractéristiques (Tableau I.5). Les ratios phénanthrène / anthracène (P/A) et fluoranthène / pyrène (Fluo/Pyr) reposent sur des considérations thermodynamiques. Pour des températures élevées, typiques des processus de combustion, le rapport P/A est faible (de 4 à 10), alors que pour des températures plus faibles (origine pétrolière) ce rapport est important (Budzinski *et al.*, 1997 ; Zeng et Vista, 1997). Ainsi Budzinski *et al.* (1997), dans le cadre de leur étude sur les sédiments marins, ont 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. De même, une valeur inférieure à l'unité du ratio Fluo/Pyr témoigne d'une origine pétrolière tandis qu'une valeur > 1 serait la conséquence d'une contamination pyrolytique (Budzinski *et al.*, 1997 ; Wang *et al.*, 1999). Les autres ratios, référencés dans le Tableau I.5, s'appuient sur la prédominance des isomères de quelques HAP dans les sources pétrolières. Par exemple, le B(e)P est une forme prédominante par rapport au B(a)P dans les sources pétrolières, alors que les sources pyrolytiques indiquent une proportion similaire de ces deux composés (Bjorseth et Becher, 1996). A l'inverse, le rapport B(a)A/Chry est plus faible pour des échantillons d'origine pétrolière que ceux d'origine pyrolytique.

Tableau I.5 : Ratios caractéristiques simples pour les HAP

Ratios HAP	Origine		Références
	Pétrolière	Pyrolytique	
P/A	Elevé (> 10)	Faible (4 à 10)	Budzinski <i>et al.</i> (1997)
Fluo/Pyr	Faible (< 1)	Elevé (> 1)	Budzinski <i>et al.</i> (1997)
B(a)A/Chry	Faible (< 1)	Plus élevé (> 1)	Zeng et Vista (1997)
B(e)P/B(a)P	Elevé (> 1)	Faible (≤ 1)	Bjorseth et Becher (1996)
IP/B(a)P	Faible	Elevé (> 1)	Yunker et Macdonald (2003)

B(e)P = Benzo[e]pyrène

Etant donné la multitude et la diversité des sources de contamination, plusieurs combinaisons entre indices ont été élaborées. Ces combinaisons peuvent éventuellement être représentées sous la forme de repères orthonormés ou de diagrammes ternaires. L'une des combinaisons les plus utilisées est le double ratio Fluo/Pyr = fn (P/A) (Figure I.4).

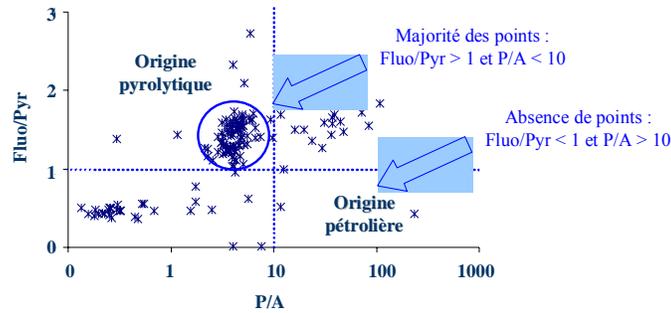


Figure I.4 : Exemple d'application du double ratio $\text{Fluo/Pyr} = \text{fn}(\text{P/A})$ pour les sédiments de bassins de dessalement du réseau d'assainissement parisien (Rocher *et al.*, 2004a)

La zone pyrolytique correspond à des entrées $\text{P/A} < 10$ et $\text{Fluo/Pyr} > 1$ (Budzinski *et al.*, 1997 ; Rocher *et al.*, 2004). Cet outil est intéressant dans la mesure où il permet de visualiser un ensemble de points.

D'autres auteurs préfèrent utiliser des diagrammes ternaires. Bien que cet outil nécessite, contrairement au précédent, d'ajouter en plus des valeurs des références (sources potentielles locales ou échantillons certifiés), il s'avère particulièrement pertinent pour évaluer l'impact d'une source sur les échantillons considérés. Par exemple, Macias-Zamora *et al.* (2002) s'appuie sur trois combinaisons de trois indices (B(a)P-B(k)F-BPer , B(a)P-B(k)F-Pyr et B(a)P-Chr-Pyr) pour déterminer l'origine des HAP présents dans les sédiments de la baie de Todos Santos (Mexique) (Figure I.5). La comparaison des sédiments aux sources locales met en évidence que les sédiments portent, essentiellement, les signatures similaires à celles des particules atmosphériques, des gaz d'échappement et des combustions de biomasse végétale.

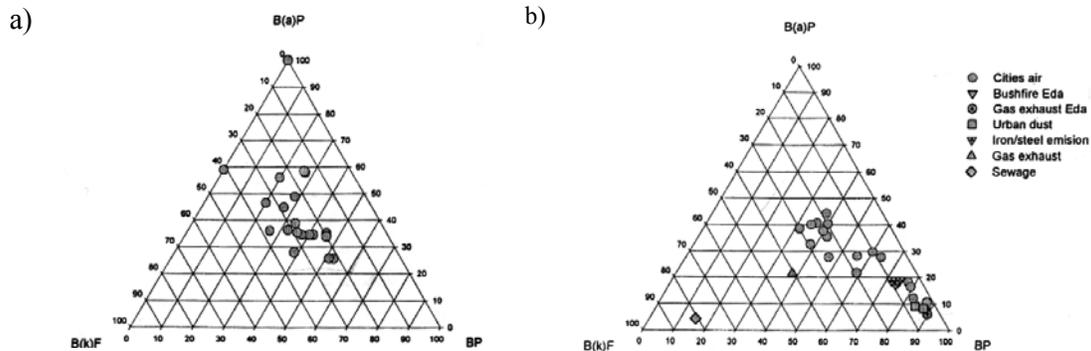


Figure I.5 : Diagrammes ternaires pour (a) des échantillons de sédiments et (b) différentes sources potentielles

I.3.2.1.c Les ratios entre composés parents et substitués

La distribution des homologues substitués est également utilisée dans l'identification des sources de contamination. L'abondance des HAP substitués dépend de la température de combustion. Ainsi, les HAP générés à des faibles températures ($< 200^\circ\text{C}$) sont majoritairement des composés alkylés, alors que les HAP générés à des températures supérieures sont essentiellement non substitués (Budzinski, 1993 ; Bence et Burns, 1995 ; Boehm *et al.*, 1997 ; Garrigues *et al.*, 1995).

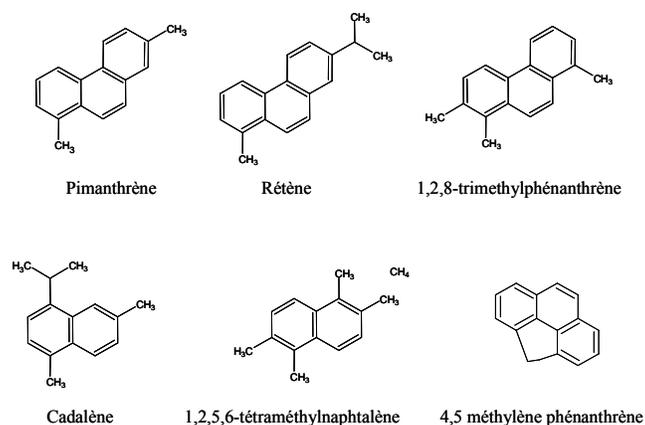


Figure I.6 : Exemples de composés alkylés présents dans les sources pétrolières (Budzinski, 1993)

Les HAP présents dans les carburants fossiles ont été formés à basse température par un processus de carbonisation réalisé sur des millions d'années. Cette transformation induit que les HAP alkylés sont plus nombreux que les HAP parents (Bjorseth et Becher, 1986 ; Budzinski, 1993). Dans les carburants bruts, par exemple, les HAP les plus abondants appartiennent à la famille du benzène, du naphthalène et du phénanthrène (de 1 à 3 cycles aromatiques). Au sein de chaque classe, les composés majoritaires ne sont pas les composés non substitués, mais les dérivés alkylés possédant principalement de 1 à 3 atomes de carbone additionnels (Figure I.6) (Bjorseth et Becher, 1986 ; Budzinski, 1993 ; Garrigues et Raoux, 1997).

Selon ces considérations, plusieurs indices ont été définis (Tableau I.6). Le ratio AHD/PCD (Alkylated Homologue Distribution / Parent Compound Distribution) évalue l'importance des composés alkylés par rapport aux composés parents. Une valeur élevée de cet indice témoigne de l'origine pétrolière de la contamination, alors qu'un rapport AHD/PCD plus faible indique que les HAP sont majoritairement issus de processus pyrolytiques.

Tableau I.6 : Principaux ratios impliquant les composés parents et substitués

Composés	Ratios	Origine		Références
		Pétrolière	Pyrolytique	
Tous	AHD / PCD*	Elevé	Faible	Zeng et Vista (1997)
P	$\Sigma P_{\text{sub}} / P$ ou $P_{\text{méthylé}} / P$	Elevé	Faible	Budzinski <i>et al.</i> (1997)
	4,5 méthylène P / ΣP méthylé	Faible	Elevé ($\approx 0,20$)	
Fluo et Pyr	(Fluo + Pyr) / Fluo et Pyr méthylés	Faible	Elevé (> 3)	Colombo <i>et al.</i> (1989)

*Avec : $AHD / PCD = \text{Alkylated Homologue Distribution} / \text{Parent Compound Distribution}$

Par ailleurs, le phénanthrène est communément utilisé pour la discrimination des sources pétrolières et pyrolytiques. Les indices se basent soit sur la proportion de phénanthrènes méthylés ou substitués ($\Sigma P_{\text{sub}} / P$ et $P_{\text{méthylé}} / P$) soit sur l'importance relative du 4,5 méthylène phénanthrène. Ce composé est un composé caractéristique de la combustion puisque les sources pétrolières en sont dépourvues (Baumard, 1997 ; Budzinski *et al.*, 1997). D'autres auteurs, comme Colombo *et al.* (1989), utilisent le rapport (Fluo + Pyr) / Fluo et Pyr méthylés pour identifier les sources pyrolytiques.

1.3.2.1.d Répartition globale des HAP

L'identification des sources est complétée par l'étude de la répartition globale des HAP, c'est-à-dire la répartition entre les composés de haut poids moléculaire (High Molecular Weight) et ceux de bas poids moléculaire (Light Molecular Weight). La distinction est basée sur le nombre de cycles benzéniques. Il est ainsi admis que les composés de 4 à 6 cycles correspondent aux HAP lourds, alors que les HAP légers sont formés de 2 à 3 cycles. Selon la littérature, les échantillons d'origine pétrolière sont caractérisés par la prédominance des HAP de bas poids moléculaire, tandis qu'une contamination pyrolytique se différencie par une proportion plus importante de HAP lourds. Cette caractéristique s'exprime selon le ratio massique entre les composés légers et lourds (LMW/HMW) (Bence et Burns, 1995 ; Garrigues *et al.*, 1995 ; Budzinski *et al.*, 1997).

1.3.2.2 Les hydrocarbures aliphatiques

Les hydrocarbures aliphatiques sont généralement utilisés pour discriminer les sources biologiques des sources pétrolières. Leur caractérisation est basée sur l'analyse des spectres obtenus par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG-SM). Elle s'articule selon plusieurs types d'information.

1.3.2.2.a Distributions des hydrocarbures aliphatiques

La première clé de détermination consiste en une description fine de la distribution. Elle s'intéresse à identifier l'intervalle de distribution, la nature des composés majoritaires (hydrocarbure aliphatique majoritaire), ainsi que la prédominance des *n*-alcane impairs.

Les *n*-alcane d'origine végétale sont majoritairement lourds (le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée est supérieur à 20) à prédominance impaire (C27-C29-C31), alors que ceux d'origine microbienne ou algale sont légers ($n \leq 20$) sans prédominance des composés pairs ou impairs (Boulabassi et Saliot, 1993 ; Aboul-Kassim et Simoneit, 1995 ; Colombo *et al.*, 1989 ; Moreda *et al.*, 1998). Les spectres aliphatiques des sources anthropiques sont plus variables mais, en général, ils sont majoritairement constitués d'alcane compris entre C10 et C23. Les molécules supérieures à C23 se rencontrent plus rarement. Certaines sources (gaz d'échappement, pneumatiques) présentent des composés jusqu'à C27, voir C33 ou C34. Globalement, l'alcane majoritaire des sources anthropiques se situe entre C19 et C21 (Boulabassi et Saliot, 1993 ; Aboul-Kassim et Simoneit, 1995 ; Colombo *et al.*, 1989). Beaucoup d'indices découlent de ces caractéristiques (Tableau I.7).

Le ratio LMW/HMW, c'est-à-dire le rapport entre les alcane légers (Light Molecular Weight) et les alcane lourds (High Molecular Weight) s'inspire du fait que les sources biologiques sont majoritairement constituées d'alcane lourds et les sources anthropiques d'alcane légers. Quelle que soit la coupure effectuée entre les composés légers et lourds - C20 pour Commendatore (2000) et C25 pour Colombo *et al.* (1989) - la valeur du ratio sera élevée pour les sources anthropiques et faible pour les sources biologiques.

La prédominance paire ou impaire se caractérise par le CPI (Carbon Preference Index). Cet indice correspond au rapport des alcane impairs sur les alcane pairs. En général, il s'applique sur l'intervalle C12 - C35 mais varie selon les auteurs. Par exemple, Aboul-Kassim et Simoneit (1995) utilisent les alcane de C13 à C38, Bouloubassi et Saliot (1993), de C25 à C35 seulement, d'autres l'appliquent sur tout le spectre (Colombo *et al.*, 1989). Le CPI est un indicateur aliphatique très utilisé. Un CPI élevé ($> 2,5$) est caractéristique des sources biologiques (Bomboi et Hernandez, 1991 ; Wang *et al.*, 1997). Les rapports *n*-alcane / *n*-C16

et $n\text{-C17}/n\text{-C29}$ sont, eux aussi, fondés sur la prédominance des n -alcane impairs. Pour des échantillons biologiques, le rapport n -alcane / $n\text{-C16}$ sera élevé (≈ 50), tandis que l'indice $n\text{-C17}/n\text{-C29}$ sera relativement faible (Colombo *et al.*, 1989).

Tableau I.7 : Principaux ratios utilisés pour la caractérisation des alcanes

Ratios aliphatiques	Origine		Références
	Biologique	Pétrolière	
LMW/HMW	< 1	> 1	Aboul-Kassim et Simoneit (1995)
HAM	C27-C29-C31	C17-C18-C19	Colombo <i>et al.</i> (1989)
CPI	$\geq 4\text{-}5$	≈ 1	Boulabassi et Saliot (1993)
n -alcane/ $n\text{-C16}$	Elevé (≈ 50)	Faible (≈ 15)	Colombo <i>et al.</i> (1989)
$n\text{-C17}/n\text{-C29}$	Faible	Elevé	Colombo <i>et al.</i> (1989)

I.3.2.2.b Proportion de composés non résolus

La différenciation des sources s'appuie également sur l'importance relative des composés 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 I.7). L'UCM est un moyen de différenciation des échantillons biologiques et pétroliers. Les spectres aliphatiques des sources biologiques sont en effet caractérisés par l'absence d'UCM, alors que pour les échantillons d'origine pétrolière comme les huiles automobiles on note la présence d'une bosse (Colombo *et al.*, 1989 ; Wang *et al.*, 1999). Ainsi, l'importance relative de l'UCM (UCM/HA) est communément utilisée comme un critère de détermination des sources. Un ratio UCM/HA > 2 témoigne selon la littérature d'une contamination d'origine pétrolière.

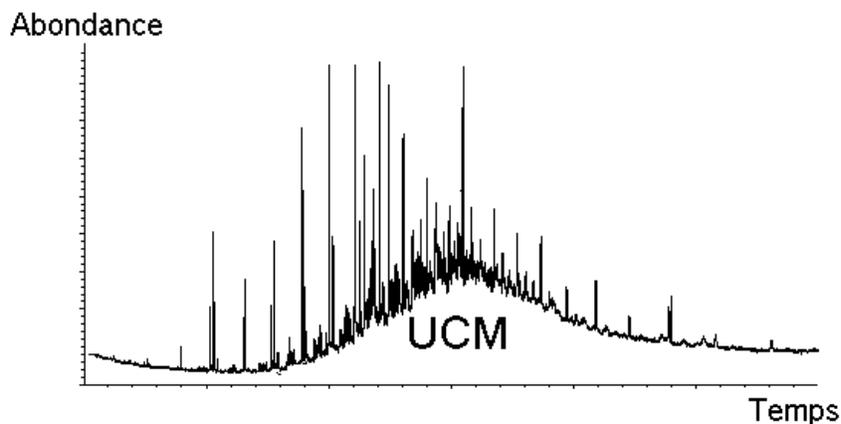


Figure I.7 : Illustration de la fraction non résolue par CPG-SM (Unresolved Complex Mixture)

I.3.2.2.c Les indices basés sur les isoprénoïdes

Certains composés isoprénoïques saturés sont considérés comme dérivés des éthers lipidiques du phényle glycérol et/ou du groupe phytol (alcool hydroditerpénique acyclique) présents dans les chlorophylles et dans différents produits pétroliers. Parmi eux, les plus communément rencontrés sont le pristane (Prist) (2,6,10,14-tétraméthyl pentadécane) et le phytane (Phyt) (2,6,10,14-tétraméthyl hexadécane) (Figure I.2). Il est communément admis que le phytane est strictement issu des activités anthropiques, alors que le pristane reflète aussi bien des apports biogéniques que des entrées pétrolières (Jones *et al.*, 1993). Ainsi, un rapport Prist/Phyt > 1 est caractéristique des sources biologiques, alors que les sources pétrolières présentent des valeurs nettement inférieures (Jones *et al.*, 1993).

Par ailleurs, le pristane et le phytane sont utiles dans le but d'évaluer l'état d'avancement de la biodégradation. Comme le pristane et le phytane sont plus résistants à l'action bactérienne, les rapports *n*-C17/Prist et *n*-C18/Phyt traduisent l'avancement de la biodégradation. Selon Jones *et al.* (1993), des rapports supérieurs à l'unité sont le témoin d'une entrée récente des hydrocarbures dans le milieu naturel. En milieu urbain, ces composés peuvent s'associer à la présence d'UCM pour confirmer une origine pétrolière provenant principalement du gaz d'échappement des véhicules (Aboul-Kassim et Simoneit, 1995).

II INTRODUCTION, STOCKAGE ET TRANSFERT DES HYDROCARBURES DANS LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT UNITAIRE

L'analyse du fonctionnement d'un réseau d'assainissement unitaire permet d'identifier trois compartiments (Figure I.8). Le premier correspond aux entrées ou à ce que l'on appellera dans la suite de ce travail les Voies d'Introduction des polluants dans le Réseau d'Assainissement (VIRA). Dans le cas d'un réseau d'assainissement unitaire, les VIRA identifiées sont les eaux usées¹ domestiques et industrielles, ainsi que les eaux de ruissellement des différentes surfaces urbaines (toitures, chaussées, etc.). Les stocks de polluants formés au sein du réseau constituent le second compartiment. Trois types de dépôts ont été identifiés : le dépôt grossier, la couche organique et le biofilm. Enfin, le dernier compartiment réfère aux eaux usées de temps sec et eaux unitaires de temps de pluie transitant à l'exutoire d'un bassin versant.

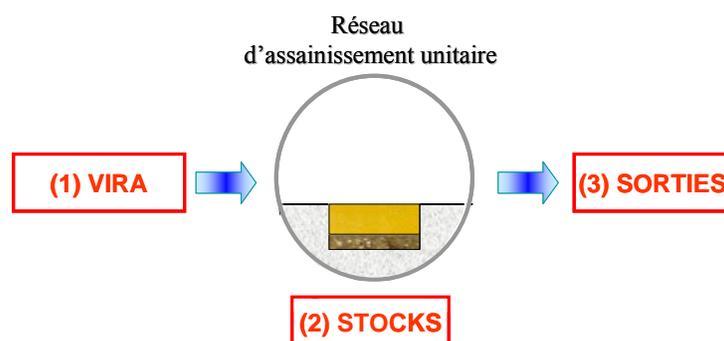


Figure I.8 : Introduction, stockage et transfert des polluants dans le réseau d'assainissement

La première partie de ce chapitre bibliographique a pour but de recenser l'ensemble des études réalisées en France ou à l'étranger menées sur l'un des trois compartiments. Elle définit pour les différents travaux les niveaux de contamination en hydrocarbures et précise les distributions en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.

L'originalité du programme OPUR est de ne pas cloisonner ces compartiments. Les expérimentations menées sur le bassin versant du Marais ont en effet permis de caractériser la pollution en hydrocarbures aliphatiques et HAP à différents niveaux du cheminement de l'eau en milieu urbain (VIRA, dépôts, eaux usées et unitaires) et d'étudier les échanges entre chaque compartiment. La seconde partie, rédigée sous forme d'un article, synthétise ainsi l'ensemble des connaissances acquises à travers ce programme au cours des ces dix dernières années.

Article 1 : Review on the hydrocarbon fate within combined sewers: case of "Le Marais" urban catchment (1994 - 2005). J. Gasperi, V. Rocher, R. Moilleron et G. Chebbo. *Polycyclic Aromatic Compounds*. Accepté.

¹ Le terme eaux usées réfère aux eaux ayant été utilisées par l'homme (Chocat et Eurydice 92, 1997).

Connaissances et enseignements des différentes études menées en dehors du bassin versant expérimental du Marais

II.1.1 Les Voies d'Introduction dans le Réseau d'Assainissement

II.1.1.1 Les eaux usées domestiques

II.1.1.1.a Charge en MES et volume journaliers

Plusieurs études ont été réalisées afin d'évaluer les volumes journaliers et la charge en MES produite quotidiennement par un habitant. Les données répertoriées dans le Tableau I.8 concordent quant à l'évaluation du volume d'eaux usées domestiques en sortie d'habitation. Ce dernier est estimé entre 80 et 100 l.hab⁻¹.j⁻¹ (Tableau I.8). Les eaux provenant des sanitaires ou eaux vannes s'avèrent être la principale source d'eaux usées domestiques, suivies des douches et bains (Butler *et al.*, 1995 ; Chocat et Eurydice 92, 1997). En se référant à la consommation actuelle en eau potable de l'agglomération parisienne, il est possible de préciser ce volume. Selon la Compagnie des Eaux de Paris, cette consommation serait aujourd'hui de 160 l.hab⁻¹.j⁻¹.

Tableau I.8 : Production journalière par habitant (volume et MES)

Références	Pays	Volume (l.hab ⁻¹ .j ⁻¹)	MES (g.hab ⁻¹ .j ⁻¹)
Artières (1987)	France	80 - 100	
Butler <i>et al.</i> (1995)	USA	102	30 - 46
Rambaud <i>et al.</i> (1997)	France	-	35
Pujol <i>et al.</i> (1990)	France	-	25 - 30
Blanic <i>et al.</i> (1989)	France	84	28

La production journalière en MES est de l'ordre de 25 à 46 g.hab⁻¹.j⁻¹ (Tableau I.8). Cette production est essentiellement liée aux apports physiologiques (8 - 16 g.hab⁻¹.j⁻¹) et aux eaux de cuisine (7 - 23 g.hab⁻¹.j⁻¹) (Blanic *et al.*, 1989 ; Siergrist *et al.*, 1976).

II.1.1.1.b Contamination en hydrocarbures des apports domestiques

La qualité des eaux usées est intrinsèquement liée à la qualité de l'eau potable. Les concentrations en hydrocarbures dans l'eau potable sont soumises à la réglementation. Selon le cadre réglementaire, une eau potable est distribuée quand la somme des concentrations en B(b)F, B(k)F, B(a)P, BPer et IP ne dépasse pas 0,1 µg.l⁻¹, et que la concentration en B(a)P n'excède pas 0,01 µg.l⁻¹. Par conséquent, les concentrations en hydrocarbures des eaux potables restent relativement faibles. Elles varient généralement pour les 16 HAP entre 1 ng.l⁻¹ et 0,4 µg.l⁻¹ (WHO Guidelines for drinking-water Quality). A titre indicatif, Jiries *et al.* (2004) mentionnent des concentrations entre 25 et 35 ng.l⁻¹ pour la somme des 16 HAP de l'US-EPA.

Peu de données sont disponibles dans la littérature sur les concentrations en hydrocarbures des eaux usées domestiques en sortie d'habitation puisque la plupart des études se focalisent sur les eaux usées en entrée de station d'épuration (STEP) (Blanchard *et al.*, 2001 ; Pham et Proulx, 1997 ; Jiries *et al.*, 2000 ; Marttinen *et al.*, 2003 ; Paxéus, 1996a, b). Une récente étude a cependant évalué les niveaux de contamination des eaux grises et des eaux vannes en sortie d'habitation. Selon Palmquist et Hanaeus (2005), les concentrations des eaux grises pour les 16 HAP de l'US-EPA sont comprises entre 0,16 et 0,43 µg.l⁻¹ (min - max) et présentent une valeur médiane à 0,30 µg.l⁻¹. Les eaux vannes présentent des concentrations similaires puisque les valeurs minimale, médiane et maximale ont été respectivement estimées à 0,02, 0,32 et 0,89 µg.l⁻¹.

II.1.1.1.c Origine des hydrocarbures dans les eaux usées domestiques

➤ Les déchets graisseux

Les eaux de cuisine véhiculent un certain nombre de résidus alimentaires en réseau d'assainissement. Parmi ces résidus alimentaires, figurent les déchets graisseux, correspondant aux graisses animales (beurre, margarine, etc.) et huiles végétales (Mauvieux, 2001). Les déchets graisseux ont une composition très hétérogène. Ils sont principalement constitués de matières organiques biodégradables (corps gras), de matières non biodégradables (débris divers), de matières dissoutes, d'eau et d'autres polluants présents en faible quantité tels que les hydrocarbures (Maillet, 1997). La consommation domestique des graisses atteint en France une moyenne de 16 kg.hab⁻¹.an⁻¹ pour ce qui est des corps gras animaux et végétaux. De nombreuses études confirment la présence de corps gras dans les eaux usées. Selon Wilkie *et al.* (1996), la concentration en huile et en graisse dans les eaux domestiques est de 22 mg.l⁻¹ (min - max : 0,1 – 47 mg.l⁻¹) dans les effluents domestiques. Selon les auteurs, cette concentration peut atteindre jusqu'à 59 mg.l⁻¹ à l'entrée de certaines STEP.

La présence d'hydrocarbures est unanimement reconnue dans les déchets graisseux (Barranco *et al.*, 2004 ; Moret et Conte, 2000). Les teneurs en HAP de quelques corps gras sont données en exemple dans le Tableau I.9. Selon le corps gras considéré, ces teneurs varient entre 11 et 91 ng.g⁻¹. Les distributions en HAP sont dominées par les composés de bas poids moléculaire, comme l'illustrent les ratios LMW/HMW compris entre 0,3 et 2,2.

Tableau I.9 : Teneurs en HAP (ng.g⁻¹) de différents corps gras

HAP	Barranco <i>et al.</i> (2004)			Moret et Conte (2000)	
	Huile d'olive	Margarine	Huile de tournesol	Huile d'olive	Huile de tournesol
Ac	< 6	< 1,5	< 6	0,7	0,6
F	3,1	< 2,5	8,6	2,1	1,6
P	10	2,5	26	10,7	4,1
A	0,4	< 0,3	3,1	0,8	0,2
Fluo	3,3	3,4	11	3,6	1,1
Pyr	3,9	0,9	9,3	0,5	0,2
B(a)A	< 0,1	0,8	4,3	0,3	0,1
Chry	1,3	1,1	4,3	0,9	0,3
B(b)F	0,6	0,4	3,9	0,6	0,6
B(k)F	< 0,3	< 0,3	1,8	0,2	0,1
B(a)P	0,5	< 0,3	3,6	0,2	0,6
D(ah)A	< 0,3	< 0,6	< 0,6	0,0	0,4
B(ghi)P	0,9	0,5	4,3	0,1	0,3
IP	0,3	0,4	3,7	0,2	0,3
LMW/HMW	1,7	0,3	0,9	2,2	1,6
P/A	25	-	8	13	21
Fluo/Pyr	0,8	3,3	1,2	7,2	5,5
Somme	31	11	91	21	11

➤ La cuisson des aliments

La cuisson des aliments conduit également à l'émission de HAP. Chiang *et al.* (1999) indiquent en effet que les HAP sont formés à partir de l'oxydation à haute température d'acides gras insaturés. Cette émission a été estimée par Zhu et Wang (2003) entre 3,6 et 7,7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ selon le mode de cuisson utilisé. Les auteurs révèlent en outre que la friture des aliments conduit à la plus forte émission d'hydrocarbures, comparativement au grill et à la cuisson à la vapeur. Quel que soit le mode de cuisson, les distributions en HAP sont dominées par les composés de 2 à 4 cycles benzéniques (Figure I.9).

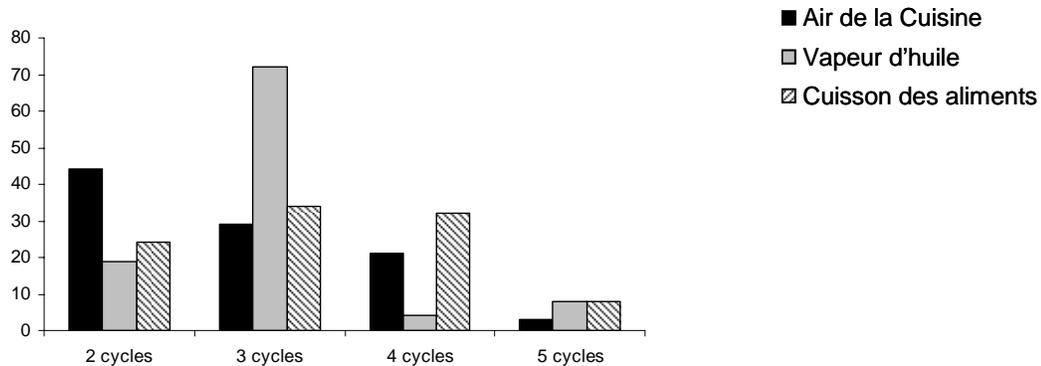


Figure I.9 : Distributions (en %) des HAP (2, 3, 4 et 5 cycles) de l'air de la cuisine, des vapeurs d'huile et des émissions suite à la cuisson d'aliments (Zhu et Wang, 2003)

II.1.1.2 Les eaux de ruissellement urbain

II.1.1.2.a Les eaux de ruissellement de toitures

Les ruissellements de surfaces urbaines constituent le mécanisme prioritaire d'introduction de micropolluants organiques dans le réseau d'assainissement (Latimer *et al.*, 1990 ; Ngabe *et al.*, 2000 ; Wüst *et al.*, 1994 ; Xanthopoulos et Hahn, 1993). Dans les grandes agglomérations urbaines, et en particulier dans les centres villes à haute densité de population, les toitures occupent d'importantes surfaces. A titre d'exemple, dans le quartier résidentiel du Marais (Paris), la surface occupée par les toitures est estimée à 55 % de la surface totale, contre 23 % et 22 % pour la voirie et les cours et jardins (Gromaire *et al.*, 2001).

➤ Niveaux de concentrations

Comparativement aux niveaux de concentrations en MES des eaux de ruissellement de chaussées, les eaux de toitures présentent une concentration relativement faible en MES.

Tableau I.10 : Concentrations ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) en MES des eaux de ruissellement de toitures

Références	MES ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)
Artières (1987)	5
Quek et Förster (1993)	12-96
Xanthopoulos et Hahn (1993)	60
Sakakibara (1996)	1-12-46 (*)
Shinoda (1990)	5-30-420 (*)

(*) valeur minimale, médiane et maximale

Selon les différents auteurs considérés, ces concentrations fluctuent entre 10 et 400 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Tableau I.10). Pour un nombre important de pluies, les concentrations moyennes ont été estimées entre 12 et 30 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Sakakibara, 1996 ; Shinoda, 1990).

Les équipes de recherche s'intéressant à la qualité des eaux de ruissellement se focalisent généralement sur les HAP dont la toxicité et la persistance dans l'environnement sont supérieures à celles des hydrocarbures aliphatiques. Pour les HAP, Xanthopoulos et Hahn (1993) indiquent des concentrations en HAP de l'ordre de $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$. Murakami *et al.* (2004) et Van Metre et Mahler (2003) ne précisent pas, quant à eux, la concentration en HAP des eaux de toitures. A partir des teneurs mentionnées (Tableau I.11) et des concentrations médianes en MES fournies dans la littérature, il est possible d'estimer approximativement les concentrations entre $0,05$ et $0,22 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour les travaux de Murakami *et al.* (2004) et entre $0,21$ et $1,05 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour ceux de Van Metre et Mahler (2003). Quels que soient les travaux réalisés, les concentrations mentionnées sont du même ordre de grandeur que celles observées dans l'eau de pluie (Motelay-Massei *et al.* 2006 ; Ollivon *et al.*, 2002 ; Gryniewicz *et al.*, 2002).

Tableau I.11 : Concentrations ($\mu\text{g.l}^{-1}$) ou teneurs ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en HAP des eaux de pluie et des eaux de ruissellement de toitures

Eaux	Références	Saison	HAP
Eaux de pluie	Motelay-Massei <i>et al.</i> (2006)	-	$0,05-0,54 \mu\text{g.l}^{-1}$
		P-E	$0,05-0,37 \mu\text{g.l}^{-1}$
	Ollivon <i>et al.</i> (2002)	A-H	$0,15-0,99 \mu\text{g.l}^{-1}$
		P-E	$0,08-0,39 \mu\text{g.l}^{-1}$
Gryniewicz <i>et al.</i> (2002)	A-H	$0,16-0,89 \mu\text{g.l}^{-1}$	
	Xanthopoulos et Hahn (1993)	-	$0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$
Eaux de toitures	Murakami <i>et al.</i> (2004)	-	$1,7-6,7 \mu\text{g.g}^{-1}$
	Van Metre et Mahler (2003)	-	$6-33 \mu\text{g.g}^{-1}$

P = printemps, E = été, A = automne, H = hiver

Au-delà de la simple comparaison entre les concentrations des eaux de pluie et des eaux de toitures, Van Metre et Mahler (2003) évaluent la contribution des retombées atmosphériques totales (càd les retombées sèches et humides) aux flux en HAP véhiculés par les eaux de toitures. Ces travaux révèlent que la totalité des flux en HAP sont issus des retombées atmosphériques totales. A l'exception des toits en shingle (ou bardeaux bitumeux), il apparaît que les matériaux de la toiture ne contribuent pas à la pollution en HAP des eaux de ruissellement. Cette information est de première importance car elle signifie que les flux en HAP véhiculés par les eaux de toitures sont équivalents aux flux de retombées atmosphériques totales. Par conséquent, les informations quantitatives et qualitatives relatives aux flux de retombées atmosphériques peuvent être utilisées pour étudier les eaux de ruissellement de toitures.

Les flux véhiculés par les eaux de ruissellement de toitures peuvent être en premier lieu évalués selon les flux des retombées atmosphériques totales en zones urbanisées (Tableau I.12).

Tableau I.12 : Flux en HA et en HAP des retombées atmosphériques totales en zones urbanisées

Flux	Motelay-Massei <i>et al.</i> (2006)	Azimi <i>et al.</i> (2005) (*)		Ollivon <i>et al.</i> (2002)	Halsall <i>et al.</i> (1997)	Golomb <i>et al.</i> (1997)
		P-E	A-H			
HAP ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)	209	92-144	184-216	234	1 280	900
HA ($\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)	-	4,8-16,4	21,2-64,4	-	-	-

(*) expérimentations menées sur le bassin versant du Marais, P = printemps, E = été, A = automne, H = hiver

Azimi *et al.* (2005) indiquent que les flux en HA et HAP des périodes froides (automne – hiver) sont 4,5 et 1,5 fois supérieurs à ceux évalués au cours des périodes chaudes (printemps – été). La plupart des études confirme cette tendance (Ollivon *et al.*, 2002 ; Halsall *et al.*, 1997 ; Golomb *et al.*, 1997). Les auteurs l'attribuent unanimement à l'émission d'hydrocarbures par le chauffage urbain lors des périodes froides.

➤ Etude des distributions en hydrocarbures

Les distributions en hydrocarbures des eaux de ruissellement de toitures peuvent être également abordées selon les distributions des flux de retombées atmosphériques totales.

Distributions aliphatiques

La Figure I.10 illustre les distributions relatives des alcanes de *n*-C8 à *n*-C33 pour les retombées atmosphériques totales collectées au centre de Paris entre décembre 2001 et octobre 2002 (Azimi *et al.*, 2005). Quelle que soit la saison considérée, le spectre aliphatique présente un profil bimodal avec deux bosses respectivement centrées autour des composés C17/C18/C19 et C27/C29/C31. Ce spectre est dominé par les *n*-alcanes de haut poids moléculaire ($0,05 < \text{LMW}/\text{HMW} < 0,48$) à prédominance impaire ($1,30 < \text{CPI} < 3,46$). L'abondance de ces composés témoigne d'une importante contribution biologique (Colombo *et al.*, 1989 ; Azimi *et al.*, 2005).

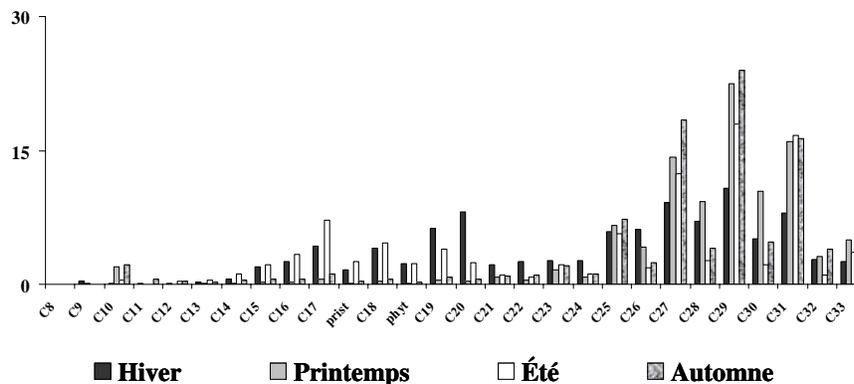


Figure I.10 : Distributions aliphatiques relatives (%) des retombées atmosphériques totales

Cette contamination est également confirmée par le ratio *n*-alcanes/C16, compris entre 28 et 166 (Tableau I.14). Plusieurs études ont reporté cette contribution majoritaire d'origine végétale pour les retombées atmosphériques totales en milieu urbain (Gogou *et al.*, 1996 ; Simoneit *et al.*, 1991). Colombo *et al.* (1999) estiment même que les végétaux représentent de 34 à 96 % des *n*-alcanes totaux présents dans les retombées atmosphériques totales.

Tableau I.13 : Indices aliphatiques des retombées atmosphériques totales

Azimi <i>et al.</i> (2005)	Hiver	Printemps	Été	Automne
HAM	C29	C29	C29	C29
LMW/HMW	0,48	0,05	0,45	0,09
UCM/HA	10	2	3	7
CPI	1,30	2,19	3,31	3,46
Prist/Phyt	0,70	0,98	1,10	1,64
<i>n</i> -alcanes/C16	38	443	28	166
C17/C29	0,40	0,03	0,40	0,05

HAM = hydrocarbure aliphatique majoritaire, LMW/HMW = light molecular weight / high molecular weight ; CPI = Carbon Preference Index ; UCM/HA = Unresolved Complex Mixture / HA

Parallèlement aux entrées biologiques, le spectre aliphatique témoigne également d'une contamination d'origine anthropique, comme le démontre la proportion relativement élevée de *n*-alcanes de *n*-C15 à *n*-C23 (Figure I.10). La présence de ces composés et la proportion relative des composés non résolus ($2 < \text{UCM}/\text{HA} < 10$) indiquent des apports pétroliers (huiles imbrûlées en particulier), liés essentiellement aux émissions du trafic automobile. Ces apports contribuent significativement à la contamination en hydrocarbures aliphatiques des retombées atmosphériques (Colombo *et al.*, 1999 ; Simoneit, 1991).

Distributions en HAP

La Figure I.11 illustre les distributions relatives des HAP des retombées atmosphériques totales reportées par Azimi *et al.* (2005). Les différents indices aromatiques évalués selon ces distributions sont donnés dans le Tableau I.14.

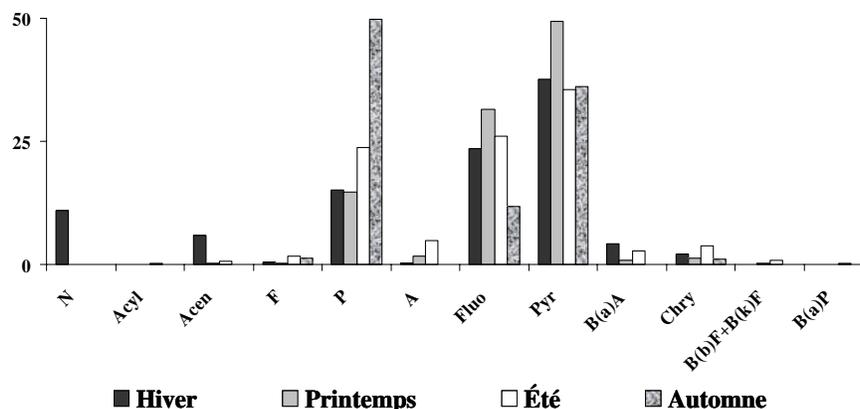


Figure I.11 : Distributions aromatiques relatives (%) des retombées atmosphériques totales

À l'exception des retombées atmosphériques collectées en automne, les distributions en HAP sont caractérisées par la prédominance des composés de haut poids moléculaire ($0,20 < LMW/HMW < 0,48$). Cette prédominance témoigne d'une contamination pyrolytique, puisque de nombreux auteurs considèrent que ce type de contamination est caractérisé par une proportion importante de composés lourds.

Tableau I.14 : Indices aromatiques des retombées atmosphériques totales

Azimi <i>et al.</i> (2005)	Hiver	Printemps	Été	Automne
HAPM	Pyr	Pyr	Pyr	P
LMW/HMW	0,48	0,20	0,45	1,04
P/A	7,58	9,05	5,01	-
Fluo/Pyr	0,63	0,64	0,73	0,33
B(a)/Chry	1,89	0,62	0,73	-

Quelles que soient les distributions aromatiques mentionnées dans les diverses études, le P, le Pyr et le Fluo sont systématiquement identifiés comme les composés les plus abondants (Azimi *et al.*, 2005 ; Ollivon *et al.*, 2002 ; Polkowska *et al.*, 2000 ; Halsall *et al.*, 1997 ; Golomb *et al.*, 1997). La présence marquée de ces composés, représentant selon les auteurs de 46 à 98 % des HAP totaux, confirme l'origine pyrolytique des HAP des retombées atmosphériques totales au sein des grandes agglomérations puisque ces composés sont communément considérés comme des indicateurs de la combustion liée aux sources mobiles. Azimi *et al.* (2005) suggèrent que la prédominance de la contamination pyrolytique peut être liée à la forte densité de source de combustion sur l'agglomération parisienne. Le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) précise en outre que l'automobile constitue la principale source de pollution atmosphérique en Île-de-France, avec près de 4,6 millions de voitures particulières. Parallèlement au trafic routier, viennent s'ajouter les sources fixes de combustion. Parmi elles, on recense les centrales thermiques, les installations de chauffage collectif ou individuel, les chaudières industrielles et les incinérateurs des ordures ménagères.

II.1.1.2.b Les eaux de ruissellement de chaussées

Quel que soit le type de chaussée, les eaux de ruissellement présentent des concentrations en hydrocarbures supérieures à celles des eaux de pluie (Xanthopoulos et Hahn 1990 ; Wüst *et al.*, 1994 ; Gryniewicz *et al.*, 2002). Les travaux de Gryniewicz *et al.* (2002) précisent que ces concentrations sont de 13 à 17 fois supérieures. Motelay-Massei *et al.* (2006) précisent également que les flux en HAP via le ruissellement sont 25 fois supérieurs à ceux des retombées atmosphériques. Pour les auteurs, cette différence s'explique essentiellement selon deux phénomènes :

- Le « flush effect » c'est-à-dire le lessivage des surfaces drainées par la pluie (Xanthopoulos et Hahn, 1993 ; Krein et Schorer, 2000).
- Et l'érosion de ces surfaces (Bomboi et Hernandez, 1991 ; Bouloubassi et Saliot, 1993 ; Ngabe *et al.*, 2000).

➤ Le lessivage de temps de pluie

Les eaux de ruissellement de chaussées sont l'une des VIRAs les plus étudiées depuis ces 20 dernières années. Le Tableau I.16 synthétise les informations relatives aux hydrocarbures (concentrations et/ou teneurs) rapportées dans le cadre de ces nombreuses études. Ce tableau se subdivise en 3 parties correspondant aux 3 principaux types de chaussées considérées : les rues, les autoroutes et les parkings.

Les concentrations en MES

Les eaux de ruissellement de chaussées sont caractérisées par des fortes concentrations en solides. Elles subissent dans une plus large mesure que le ruissellement de toiture, la pollution liée à l'activité humaine, et en particulier le trafic automobile. Les chaussées sont une source majeure de MES.

Tableau I.15 : Concentrations moyennes en MES des eaux de ruissellement de chaussées

Références	Site	MES (mg.l ⁻¹)
Xanthopoulos et Hahn (1993)	4 Avals, Waldstadt	937
Hermann <i>et al.</i> (1992)	3 chaussées avec différents taux de circulation, Bayreuth,	50-186-300 (*)
Gromaire (1998)	6 chaussées (n = 16), bassin versant du Marais	49-92-498

(*) Valeur minimale, médiane et maximale

Selon Xanthopoulos et Hahn (1993), la concentration en MES des eaux de ruissellement est en moyenne 10 fois supérieure à celle des eaux de ruissellement de toitures. Selon cette étude, 90 % des solides introduits dans le réseau par les eaux de ruissellement proviendraient de la voirie.

Le Tableau I.15 fournit quelques ordres de grandeurs des concentrations en MES des eaux de ruissellement. Selon les auteurs, ces concentrations varient selon :

- le site considéré (type de chaussée, fréquentation, trafic automobile, etc.)
- les caractéristiques des événements pluvieux (intensité, hauteur précipitée, durée, etc.)

Tableau I.16 : Concentrations ($\mu\text{g.l}^{-1}$) et teneurs ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en HA et HAP des eaux de ruissellement de chaussées

Eaux de ruissellement	Méthodes	HA		HAP		Références
		$\mu\text{g.l}^{-1}$	$\mu\text{g.g}^{-1}$	$\mu\text{g.l}^{-1}$	$\mu\text{g.g}^{-1}$	
Rue (France)	HPLC	-	-	0,2-1,5-15,9 (*)	-	Motelay-Massei <i>et al.</i> (2006)
Rue (NZ)	HPLC	-	-	-	1,2-11,6 (**)	Brown et Peake (2006)
Rue (USA)	CPG-SM	-	-	0,03-7,84	-	Stein <i>et al.</i> (2006)
Rue (Jap)	CPG-SM	-	-	-	3,3-15	Murakami <i>et al.</i> (2004)
Rue (USA)	CPG-SM	-	-	0,4-12,2	-	Menzie <i>et al.</i> (2002)
Rue (Pologne)	CPG-SM	-	-	1,5-2,7	-	Grynkiewicz <i>et al.</i> (2002)
Rue (USA)	CPG-FID	-	-	0,4-5,6-16,3	-	Ngabe <i>et al.</i> (2000)
Rue (All)	GC-SM	-	-	2,6	-	Krein et Schorer (2000)
Rue (USA)	CPG-FID	-	-	3,3-54,3	-	Walker <i>et al.</i> (1999)
Rue (All)	HPLC	-	-	2-15	-	Xanthopoulos et Hahn (1993)
Rue (Esp)	CPG-FID	400-1 154	20-8 742	15-36	-	Bomboi et Hernandez (1991)
Rue (All)	-	-	-	2,9-3,1	-	Xanthopoulos et Hahn (1990)
Rue (USA)	CPG-FID	600-2 040	-	-	-	Brown <i>et al.</i> (1985)
Rue (USA)	CPG-FID	560-5 700	-	-	-	Hoffman et Quinn (1984)
Rue (GB)	CPG-FID	360-1 100	445-690	5,8-18,2(**)	-	Gavens <i>et al.</i> (1982)
Rue (France)	IR ⁽¹⁾	1 300-12 000	-	-	-	Astruc <i>et al.</i> (1979)
Autoroute (Suisse)	CPG-SM	-	-	-	16-84	Ayral <i>et al.</i> (2005)
Autoroute (USA)	GPG-FID	-	-	40-3 800	-	Ngabe <i>et al.</i> (2000)
Autoroute (France)	IR ⁽¹⁾	140-4 200	-	-	-	Legret et Pagotto (1999)
Autoroute (Suède)	HPLC	2 200	-	560	-	Lindgren (1998)
Autoroute (GB)	-	-	-	1,9	-	Hewitt et Rashed (1992)
Autoroute (EU)	CPG-FID	1 500-5 500	-	-	-	Hoffman <i>et al.</i> (1985)
Parking (USA)	CPG-SM	-	-	2,08-4,43	--	Stein <i>et al.</i> (2006)
Parking (EU)	CPG-FID	25-211	0,8-56	-	-	Latimer <i>et al.</i> (1990)
Parking (EU)	-	3 940-19 710	-	-	-	Owe <i>et al.</i> (1982)

(*) Les valeurs réfèrent aux d10, d50, d90, (**) les valeurs réfèrent aux valeurs minimales et maximales citées dans l'article, (1) Cette méthode permet de mesurer les hydrocarbures totaux.

Les concentrations en hydrocarbures aliphatiques et en HAP

Quel que soit le polluant considéré, le Tableau I.16 met en exergue l'hétérogénéité des concentrations en hydrocarbures aliphatiques et HAP d'une étude à une autre. Ces divergences résultent probablement de nombreuses différences liées :

- Aux caractéristiques des sites, qui ne sont pas toujours connues ou précisées
- Aux événements pluvieux étudiés et/ou à leur nombre
- Aux protocoles expérimentaux d'échantillonnage et/ou d'analyse

Malgré ces variations, il est toutefois possible d'estimer les ordres de grandeurs des concentrations dans les eaux de ruissellement. A l'exception des concentrations rapportées par Astruc *et al.* (1979) et Hoffman et Quinn (1984) qui apparaissent très supérieures à l'ensemble des études, il est possible d'évaluer les fourchettes de concentrations en hydrocarbures aliphatiques entre 100 et 2 000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour les eaux de ruissellement de chaussées. Les résultats cités pour des axes routiers plus fréquentés apparaissent sensiblement supérieurs à ceux obtenus sur les chaussées classiques. Etant donné la quantité relativement faible de données et la forte dispersion de ces dernières, il n'est par conséquent pas possible de tirer de conclusions précises sur l'éventuelle augmentation des concentrations sur ce type d'axe routier. Par ailleurs, il est regrettable qu'aucune étude récente ne soit disponible dans la littérature pour confirmer ces informations.

Contrairement aux *n*-alcanes, plusieurs études récemment publiées sur les HAP (Motelay-Massei *et al.*, 2006 ; Brown et Peake, 2006 ; Stein *et al.*, 2006 ; Murakami *et al.*, 2004) complètent et précisent les informations délivrées par les études antérieures. Ainsi, à l'exception des concentrations extrêmes en HAP évaluées par Walker *et al.* (1999) et Bomboi et Hernandez (1991) (54 et 36 $\mu\text{g.l}^{-1}$), les études évaluent des concentrations en HAP entre 1 et 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Bien que Menzie *et al.* (2002) précisent que les eaux de parking présentent généralement des concentrations en HAP supérieures à celles des eaux de ruissellement de chaussées, les différentes études révèlent des concentrations du même ordre de grandeur (Stein *et al.*, 2006 ; Latimer *et al.*, 1990 ; Owe *et al.*, 1982). En revanche, les concentrations mesurées sur les autoroutes sont très nettement supérieures. Ngabe *et al.* (2000) et Lindgren (1998) ont en effet mesuré des concentrations pouvant respectivement atteindre 3 800 et 560 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Les teneurs des particules véhiculées par les eaux de ruissellement d'autoroute (16 - 84 $\mu\text{g.g}^{-1}$) sont en outre supérieures à celles rapportées pour le ruissellement de chaussées (1 - 15 $\mu\text{g.g}^{-1}$).

Les distributions en hydrocarbures

- ✓ Les distributions en hydrocarbures aliphatiques

Même si plusieurs études ont été menées sur la fraction aliphatique, la distribution précise en hydrocarbures aliphatiques n'est pas systématiquement stipulée. Seuls quelques auteurs se sont intéressés à leur distribution (Bomboi et Hernandez, 1991 ; Raoux *et al.*, 1999) ou à la similarité de leur chromatogramme avec des produits pétroliers (Ngabe *et al.*, 2000 ; Hoffman, 1982).

Hoffman (1982) et Ngabe *et al.* (2000) comparent par simple superposition le chromatogramme de la fraction aliphatique et à ceux de produits pétroliers (essences, huiles lubrifiantes) ou autres produits de combustions (poussière urbaine ou gaz d'échappement).

Cette comparaison souligne pour les hydrocarbures aliphatiques une similitude entre les eaux de ruissellement et les huiles lubrifiantes.

A partir des distributions en hydrocarbures aliphatiques dans les eaux de ruissellement, les indices LMW/HMW, CPI, UCM/HA, C17/Prist et Prist/Phyt ont été calculés (Tableau I.17). Ce tableau différencie les zones rurales (Rur), résidentielles (Res) et urbaines (Urb), ainsi que les zones à forte densité de trafic automobile (TD).

Tableau I.17 : Indices aliphatiques calculés à partir des distributions des eaux de ruissellement de chaussées

Références		S	LMW/HMW	CPI	UCM/HA	C17/Prist	Prist/Phyt
Rur	Bomboi et Hernandez (1991)	E	0,12	4,44	-	-	-
		H	0,24	1,66	-	-	-
Res	Bomboi et Hernandez (1991)	E	0,37	1,27	-	-	-
		H	0,52	2,15	-	-	-
Urb	Raoux <i>et al.</i> (1999)	E	0,32	0,96	7	1,53	0,49
		H	7,32	2,07	9	1,15	0,92
	Bomboi et Hernandez (1991)	E	0,68	0,66	18	1,03	0,82
		H	1,35	0,70	14	1,06	1,02
TD	Bomboi et Hernandez (1991)	E	7,84	1,18	-	-	-
		H	2,02	1,46	-	-	-

Avec S = saison ; E = été ; H = hiver ; LMW/HMW = light molecular weight / high molecular weight ; CPI = Carbon Preference Index ; UCM/HA = Unresolved Complex Mixture / n-alkanes ; Prist = pristane ; Phyt = phytane.

A l'instar des concentrations, ce tableau met en évidence l'évolution des indices selon la zone considérée. Les zones rurales et résidentielles sont caractérisées par un rapport LMW/HMW faible ($0,12 < \text{LMW/HMW} < 0,52$) et un CPI élevé ($1,66 < \text{CPI} < 4,44$). Ces valeurs témoignent d'une forte contribution en hydrocarbures d'origine biologique (*n*-C27/*n*-C29/*n*-C31). La tendance saisonnière confirme cette hypothèse puisque le ratio LMW/HMW augmente en hiver, alors que le CPI diminue.

Pour les zones urbaines et à forte densité de trafic, les indices LMW/HMW ($0,32 < \text{LMW/HMW} < 7,32$) et CPI ($0,66 < \text{CPI} < 2,07$) sont de manière générale plus fluctuants, mais se différencient cependant de ceux des zones rurales et résidentielles. Pour une même saison, les zones urbaines et à forte densité de trafic sont caractérisées par un ratio LMW/HMW plus important et un CPI plus faible, comparativement aux autres zones.

Tableau I.18 : Indices aliphatiques des sources potentielles de contamination

Indices	Huile lubrifiante	Essence	Diesel	Pneu	Asphalte	Poussière
Intervalles	C8 à C23	C8 à C12	C8 à C17	C24-C35	C10-C35	C8-C33
HAM	C18	C10	C10	C29	C29	C29
LMW/HMW	faible	élevé	élevé	faible	faible	modéré
CPI	faible	faible	faible	élevé	faible	élevé
UCM/HA	élevé	faible	faible	-	-	modéré

Références : Hoffman, 1982 ; Colombo, 1989 ; Wang *et al.*, 1999 ; Simoneit, 1989

L'évolution de ces indices atteste d'apports importants en *n*-alcanes légers, suite à la contribution d'autres sources de contamination. En fonction des spectres aliphatiques des sources potentielles de contamination (Wang *et al.*, 1999 ; Colombo, 1989 ; Hoffman, 1982 ; Simoneit, 1989), il est possible d'identifier la contribution majoritaire des huiles de moteur (Tableau I.18). Le CPI et le ratio LMW/HMW suivent une évolution saisonnière similaire pour les zones urbaines, résidentielles et rurales mais différent cependant pour les zones saturées en trafic. Pour cette zone, l'évolution saisonnière est masquée par la contribution majoritaire du trafic automobile.

Quelle que soit l'étude considérée, les chromatogrammes sont caractérisés par la présence d'un UCM important ($4 < \text{UCM/HA} < 18$). Cette caractéristique témoigne de la contribution marquée des hydrocarbures pétroliers à la pollution des eaux de ruissellement et confirme tout particulièrement l'impact des huiles lubrifiantes (Tableau I.18).

✓ Les distributions en HAP

Les distributions aromatiques apparaissent relativement homogènes entre les études (Tableau I.19). Les HAP de haut poids moléculaire dominent les distributions des eaux de ruissellement, comme l'attestent les ratios LMW/HMW compris entre 0,13 et 0,72. Parmi les composés lourds, le Fluo est systématiquement identifié comme le composé majoritaire. Il représente de 15 à 41 % des HAP totaux. Sa prédominance témoigne des entrées pyrolytiques. Les ratios Fluo/Pyr ($1,1 < \text{Fluo/Pyr} < 3,1$) et P/A ($1,4 < \text{P/A} < 10,2$) confirment l'origine pyrolytique de la contamination (Budzinski *et al.*, 1997). Les valeurs du ratio B(a)A/Chry attestent, quant à elles, de la présence des entrées pétrolières puisque les études révèlent un ratio B(a)A/Chry inférieur à l'unité ($0,41 < \text{B(a)A/Chry} < 0,95$). Certaines études vont au-delà, en précisant que la contribution des entrées pétrolières oscille entre 5 et 25 % (Bomboi et Hernandez, 1991 ; Stout *et al.*, 2004).

Tableau I.19 : Indices aromatiques calculés à partir des distributions des eaux de ruissellement de chaussées

Voies	HAPM (%)	LMW/HMW	Fluo/Pyr	P/A	B(a)A/Chry	Références
Chaussées	Fluo (15)	0,13	1,1	3,9	0,48	Motelay-Massei <i>et al.</i> (2006)
	Fluo (21)	0,15	1,2	2,5	0,95	Brown et Peake (2006)
	Fluo (35)	0,61	1,2	10,2	-	Stein <i>et al.</i> (2006)
	Fluo (17)	0,22	1,5	2,5	0,51	Menzie <i>et al.</i> (2002)
	Fluo (41)	0,74	1,3	-	-	Gryniewicz <i>et al.</i> (2002)
	Fluo (15)	0,15	1,1	7,3	0,55	Ngabe <i>et al.</i> (2000)
	Fluo (20)	0,35	1,5	5,7	0,65	Xanthopoulos et Hahn (1993)
	Fluo (21)	0,18	2,9	2,3	0,41	Bomboi et Hernandez (1991)
	Fluo (35)	0,31	1,1	8,0	-	Latimer <i>et al.</i> (1990)
	Autoroutes	Fluo (25)	0,67	2,5	4,0	0,41
Fluo (15)		0,72	3,1	2,1	0,85	Bomboi et Hernandez (1991)

Avec HAPM = HAP majoritaire ; LMW/HMW = Light molecular weight / high molecular weight ; Fluo = fluoranthène ; Pyr = pyrène ; P = phénanthrène ; A = anthracène ; B(a)A = benzo[a]anthracène ; Chry = chrysène

Le Tableau I.20 donne les indices aromatiques des sources potentielles de contamination des eaux de ruissellement (huile lubrifiante, carburant, gaz d'échappement, résidu pneumatique, poussière de rue, etc.).

Tableau I.20 : Indices aromatiques des sources potentielles de contamination

Sources	HAPM (%)	LMW/HMW	Fluo/Pyr	P/A	B(a)A/Chry
Asphalte	Chry (16 %)	0,52	1,0	24	0,3
Huile lubrifiante	P (27 %)	0,59	0,4	4,75	0,4
Pneu	N (28 %)	3,75	0,4	1,25	1,0
Carburant	P (15 %)	1,50	1,0	1,0	-
Poussière de rue	Fluo (17 %)	0,20	1,0	6,25	0,8
Aérosols urbains	B(b)F (16 %)	0,14	1,2	7,3	0,6
Gaz d'échappement	P (20 %)	0,83	1,0	11,2	0,7

Références : Hoffman *et al.*, 1984 ; Takada *et al.*, 1990 ; Ngabe *et al.*, 2000 ; Brown et Peake, 2006 ; Wang *et al.*, 2000 ; Brandt et De Groot, 2001.

Au moyen de ces signatures, de nombreux auteurs soulignent la forte contribution des gaz d'échappement, et dans une moindre mesure des huiles lubrifiantes automobiles, à la

contamination des eaux de ruissellement (Hoffman *et al.*, 1984 ; Takada *et al.*, 1990 ; Ngabe *et al.*, 2000 ; Brown et Peake, 2006).

Ces études confirment l'importance du trafic automobile dans la contamination en HAP des eaux de ruissellement. Baek *et al.* (1991) estiment qu'il contribue à 25 % des émissions totales en HAP aux USA. A titre indicatif, le Tableau I.21 fournit quelques ordres de grandeurs des quantités de HAP liées au trafic automobile.

Tableau I.21 : Emissions de HAP liées au trafic automobile (Pagotto, 1999)

Trafic automobile	unité	HAP
Gaz d'échappement - essence	$\mu\text{g.veh}^{-1}.\text{km}^{-1}$	11,7
Gaz d'échappement - diesel	$\mu\text{g.veh}^{-1}.\text{km}^{-1}$	9,1
Abrasion des pneus	$\mu\text{g.veh}^{-1}.\text{km}^{-1}$	4,8-190
Abrasion des freins	$\mu\text{g.veh}^{-1}.\text{km}^{-1}$	Négligeable

➤ Les eaux de lavage de la voirie

Présentation des activités de lavage

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. Les volumes utilisés et l'intensité du balayage sont fortement dépendants de l'agent en charge du nettoyage. Le lavage au jet d'eau sous pression est effectué par des arroseuses-laveuses équipées de jets d'eau. Cette technique est la plus communément utilisée pour l'agglomération parisienne. L'eau utilisée est prélevée au niveau des bornes fontaines et aucun produit n'est ajouté. La pression des jets d'eau est de 15 bars avec un débit de 8 à 15 $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$. Dans le cas de grandes agglomérations, ce type de lavage est effectué plusieurs fois par semaine. Des expérimentations ont été menées par Gromaire *et al.* (2000) sur le bassin versant du Marais pour évaluer la qualité des eaux de lavage de la voirie. Les ordres de grandeurs des volumes utilisés, ainsi que la masse de MES érodée par mètre linéaire sont fournies dans le Tableau I.22.

Tableau I.22 : Caractéristiques des eaux de lavage de la voirie (volume et MES)

Caractéristiques	Gromaire <i>et al.</i> (2000)		
	d10	d50	d90
Volume ($\text{l.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$)	9,5	13,8	34,9
MES ($\text{g.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$)	0,8	1,6	3,1
MES (mg.l^{-1})	58	116	224

Niveaux de contamination en hydrocarbures des eaux de lavage

Deux études réfèrent à la qualité des eaux de lavage. La première conduite par Bris *et al.* (1999) reporte des teneurs en HAP (somme des 16 de l'US-EPA) entre 8 et 20 $\mu\text{g.g}^{-1}$ avec pour valeur médiane 15 $\mu\text{g.g}^{-1}$. La seconde, conduite dans le centre urbain de Dunedin (Nouvelle Zélande) selon des procédures similaires de nettoyage (arroseuses-laveuses), indique que les teneurs en HAP varient entre 1,2 et 12 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Brown et Peake, 2006).

Les distributions en hydrocarbures

La Figure I.12 illustre la distribution relative (en %) en HAP des particules véhiculées par les eaux de lavage (Brown et Peake, 2006). Cette dernière est relativement proche des distributions observées pour les eaux de ruissellement. Elle se caractérise par une prédominance des composés lourds (LMW/HMW = 0,2) et des ratios Fluo/Pyr, P/A et B(a)A/Chry respectivement égaux à 1,1, 7 et 0,8.

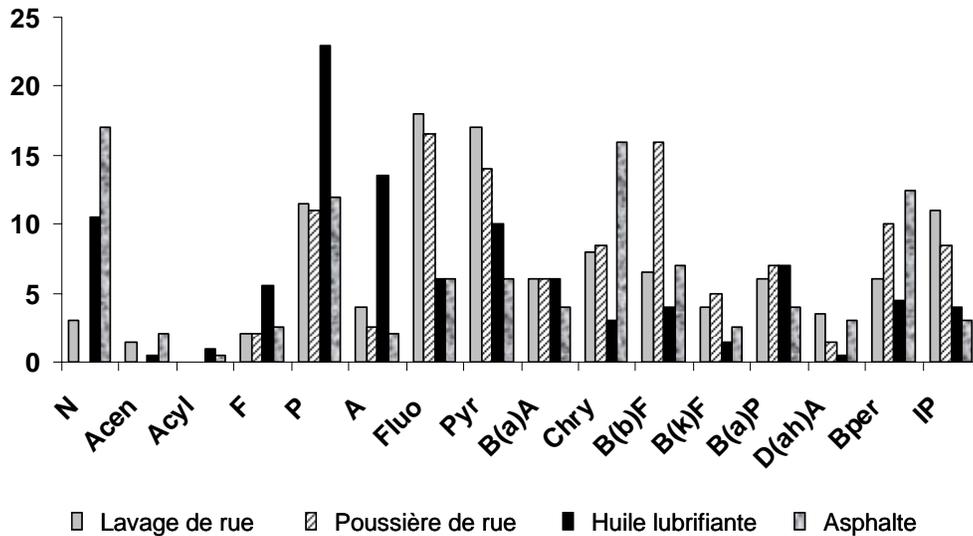


Figure I.12 : Distributions relatives (%) en HAP des eaux de lavage (Brown et Peake, 2006)

Brown et Peake (2006) établissent au moyen des spectres aromatiques de différentes sources (poussière de rue, asphalte, huile lubrifiante automobile, etc.) des similitudes entre les particules véhiculées par les eaux de lavage, la poussière de rue et les huiles lubrifiantes automobiles. La faible proportion de HAP de bas poids moléculaire dans les eaux de lavage résulte selon l'auteur de la perte effective de ces composés par évaporation.

II.1.2 Les stocks formés dans le réseau

Des flux importants de matière pénètrent dans le réseau d'assainissement via les différentes VIRAs. Durant les périodes de temps sec, une partie des particules se dépose dans les collecteurs conduisant à la formation de dépôts.

II.1.2.1 Typologie des dépôts du réseau d'assainissement

La définition de dépôt en réseau d'assainissement est assez vaste. Elle comprend aussi bien les dépôts se trouvant au fond des collecteurs, que des ensembles de particules faiblement mobiles à l'interface eau - sédiment, des films bactériens, etc. Plusieurs classifications des dépôts ont été proposées. Une première classification visuelle, établie par Kleijwegt (1992) subdivisait les dépôts en sables, en boues et en solides légers (papiers, fibres, etc.). La classification la plus utilisée est celle fondée sur l'aspect et la situation des dépôts réalisée par Crabtree (1989). Cette classification comprend les dépôts de type A/B, C et D. Les dépôts de type A et B sont, respectivement, le sédiment grossier peu organique déposé en fond de collecteur et le dépôt de type A consolidé. Le dépôt de type C, situé à l'interface eau - sédiment, correspond à la couche organique. Le dépôt de type D est un biofilm bactérien fixé sur la paroi des collecteurs dans de la zone de battement des eaux de temps sec.

Dans le cadre des précédentes études menées au CERREVE (Ahyerre, 1999 ; Oms, 2003), les dénominations suivantes ont été appliquées (Figure I.13) :

- le dépôt grossier (DG), comprenant les dépôts de types A et B
- la couche organique (CO) correspondant au dépôt de type C
- le biofilm (Bio) équivalent au dépôt de type D

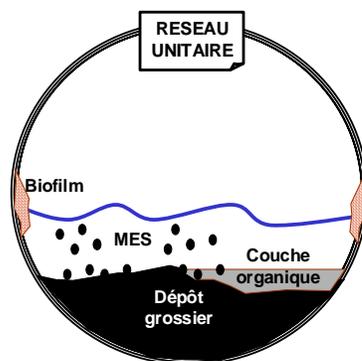


Figure I.13 : Dépôts observés en réseau d'assainissement

Le dépôt grossier a été identifié et caractérisé par de nombreuses équipes de recherches travaillant dans des réseaux d'assainissement différents.

Tableau I.23 : Teneurs en matière organique (MO) du dépôt grossier et de la couche organique

Références	Site	MO _{DG} (%)	MO _{CO} (%)
Oms (2003)	France (Paris)	-	68-77
Ahyerre (1999)		3-13	64
Ristenpart (1995)	Allemagne (Hildesheim)	9	-
Verbanck (1992)	Belgique (Bruxelles)	2-6	-
Crabtree (1989)	Ecosse (Dundee)	3-15	50

Quelles que soient les équipes, les résultats obtenus montrent que le dépôt grossier est très minéral puisque sa teneur en matière organique (MO) est comprise entre 3 et 15 % (Tableau I.23).

Comparativement au dépôt grossier, le caractère très organique de l'interface eau – sédiment a été mis en évidence ($50 < MO < 77 \%$).

II.1.2.2 Dynamique des dépôts au sein du réseau

Depuis 1970, de nombreuses études consacrées à la pollution des effluents unitaires de pluie ont permis de mettre en évidence l'importance de la contribution des dépôts présents au sein des réseaux d'assainissement unitaires aux flux de polluants (Krecji et al., 1987 ; Bachoc, 1992 ; Chebbo, 1992 ; Gromaire, 1998). Plusieurs études menées sur le bassin versant du Marais ont montré que cette contribution est liée à l'érosion de la couche organique (Ahyerre, 1999 ; Oms, 2003). Afin d'identifier et de mieux cerner la dynamique de ce dépôt au sein du réseau d'assainissement, des observations de la couche organique ont été réalisées in-situ dans différentes situations (temps sec, temps de pluie, injection d'eau potable) au moyen des systèmes d'observations réalisés par Ahyerre (1999) et Oms (2003). Ces observations révèlent que la couche organique est un matériau composé de particules de natures très différentes (eau, papiers, matières fécales, matériaux granulaires, etc.). En période de temps sec, cette couche tend vers une hauteur d'équilibre stable et remplit les creux du dépôt grossier. Elle peut également subir des remaniements locaux, liés à des perturbations aléatoires. Lors des événements pluvieux, la couche organique est en partie érodée et transportée en suspension.

II.1.2.3 Teneurs en hydrocarbures des dépôts en réseau d'assainissement

Parmi les trois compartiments précédemment définis (entrée – stocks – sortie), les dépôts au sein du réseau d'assainissement constituent le compartiment le moins bien documenté au regard des hydrocarbures. En dehors des travaux réalisés sur le bassin versant du Marais, la majorité des études s'est intéressée à caractériser la nature organique des différents dépôts ou les teneurs en éléments métalliques (Ristempart *et al.*, 1995 ; Verbanck, 1992 ; Artières, 1987 ; Michelbach et Wöhrle, 1993). Seule une étude conduite par Michelbach et Wöhrle (1994) sur le réseau d'assainissement de Bad Mergentheim (Allemagne) mentionne des teneurs en HAP pour les sédiments de réseau entre 1,3 et 1,4 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Afin d'évaluer même approximativement les teneurs en hydrocarbures des dépôts au sein du réseau, une alternative nous échoit. Elle consiste à évaluer les teneurs des solides introduits en réseau d'assainissement. Contrairement aux HAP, cette alternative ne peut pas être appliquée pour les hydrocarbures aliphatiques puisque cette démarche est susceptible d'introduire un biais dans l'estimation des teneurs suite à la plus forte sensibilité de ces composés à la dégradation. Le Tableau I.24 répertorie ainsi les teneurs en HAP des différents solides introduits en réseau via les VIRA. A l'exception des particules véhiculées par les eaux domestiques ($0,3 - 0,8 \mu\text{g.g}^{-1}$), les teneurs des autres solides sont comprises entre 1,2 et 20 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Tableau I.24 : Teneurs en HAP des solides introduits en réseau via les VIRA

VIRA	Références	Teneurs HAP ($\mu\text{g.g}^{-1}$)		
		Min	Médiane	Max
Apports domestiques (*)	Palmquist et Hanaeus (2005)	0,3	0,5	0,8
Eaux de lavage	Bris <i>et al.</i> (1999)	8	15	20
	Brown et Peake (2006)	1,2	-	11,6
Eaux de ruissellement	Murakami <i>et al.</i> (2004)	3,3	-	15

(*) Les teneurs en HAP ont été recalculées à partir des concentrations en HAP et MES mentionnées dans l'article

II.1.3 Les sorties du réseau d'assainissement

II.1.3.1 Les eaux usées à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire

Dans un réseau d'assainissement unitaire, les eaux transitant par temps sec dans les collecteurs sont appelées eaux usées. Elles résultent des apports domestiques, des eaux de lavage de la voirie et des activités professionnelles.

II.1.3.1.a Concentrations en MES et débits moyens journaliers

Le Tableau I.25 recense les différentes études menées sur les eaux usées de temps sec. A l'exception de l'émissaire de St Denis – Achères (460 mg.l^{-1}), les concentrations moyennes en MES à l'échelle journalière semblent relativement homogènes pour le réseau d'assainissement parisien (de 109 à 291 mg.l^{-1}). Ces concentrations s'avèrent comparables aux concentrations mentionnées par Laurensot (1998) et Verbanck (1993) (185 et 292 mg.l^{-1} , respectivement), mais supérieures aux valeurs reportées par Lee et Bang (2000). Ces différences peuvent en grande partie s'expliquer par les spécificités de chaque bassin versant, à savoir les volumes d'eaux parasites ou de lavage, les activités professionnelles et les caractéristiques du réseau d'assainissement. Dans le domaine de l'épuration, les concentrations classiquement retenues pour les eaux résiduaires urbaines sont de l'ordre de 100 à 400 mg.l^{-1} (Chocat et Eurydice 92, 1997).

Tableau I.25 : Ordre de grandeur des concentrations moyennes journalières en MES

Références	Description du site	MES (mg.l^{-1})
Philippe et Ranchet (1987)	Bassin versant de 175 ha	78-109-151 (*)
	Collecteur des Coteaux (Paris), réseau unitaire	
Données SIAAP 2003-2004	Station Seine - Centre (Colombes)	106-186-432
	Station de Seine - Aval (Achères)	
	Emissaire de Clichy - Achères - Bezons	108-244-758
	Emissaire de Clichy - Achères - Argenteuil	114-291-477
	Emissaire de St Denis - Achères	222-460-667
	Emissaire de Sèvres - Achères - Reuil	149-267-412
LHRSP (1994) et Laurensot (1998)	Collecteur de Boudonville (Nancy, France)	115-185-263
	Bassin versant de 660 ha, réseau unitaire	
Verbanck (1993)	Emissaire de Bruxelles (Belgique) Réseau unitaire	292
Lee et Bang (2000)	Trois bassins versants urbains (Corée du sud) de 75 à 560 ha, réseau unitaire	53-105
Palmquist et Hanaeus (2005)	Effluents domestiques (Suède)	570-630-700

Valeurs minimales, moyennes et maximales

Certaines études recensées dans le tableau précédent mentionnent les débits d'eaux usées. Philippe et Ranchet (1987) indiquent pour le collecteur des Coteaux (bassin versant de 175 ha, 49 500 habitants, réseau d'assainissement parisien) des débits d'eaux usées variant de 398 à $485 \text{ l.j}^{-1} \cdot \text{hab}^{-1}$. Ces débits semblent relativement cohérents au regard de la consommation journalière d'eau potable sur l'agglomération parisienne pour les activités domestiques et industrielles ($320 \text{ l.j}^{-1} \cdot \text{hab}^{-1}$ au total selon la Compagnie des Eaux de Paris pour l'année 2000). Comme précédemment mentionné, la différence de volume est probablement imputable aux eaux claires et aux eaux de lavage de la voirie. Pour les autres bassins versants, le volume d'eaux usées fluctue de 100 à

300 l.j⁻¹.hab⁻¹ (bassin versant de Mantes la Ville, 72 ha, 4 800 habitants) et peut atteindre jusqu'à 630 l.j⁻¹.hab⁻¹ (aval du collecteur 13, Marseille) (Chebbo, 1992 ; Laurensot, 1998).

Plusieurs études ont observé au sein du réseau d'assainissement un cycle journalier des débits. Ces fluctuations s'avèrent d'autant plus marquées que l'on se situe en amont du réseau (Palmquist et Hanaeus, 2005 ; Gromaire, 1998 ; Degremont, 1989). En sortie d'habitation, ce cycle apparaît clairement (Figure I.14). Les valeurs maximales correspondent aux pics d'activité et sont respectivement observés entre 7h et 10h et entre 19h et 22h. Les valeurs minimales sont observées au cours des tranches nocturnes. Le dimanche, le premier pic d'activité est décalé (de 9h à 13h).

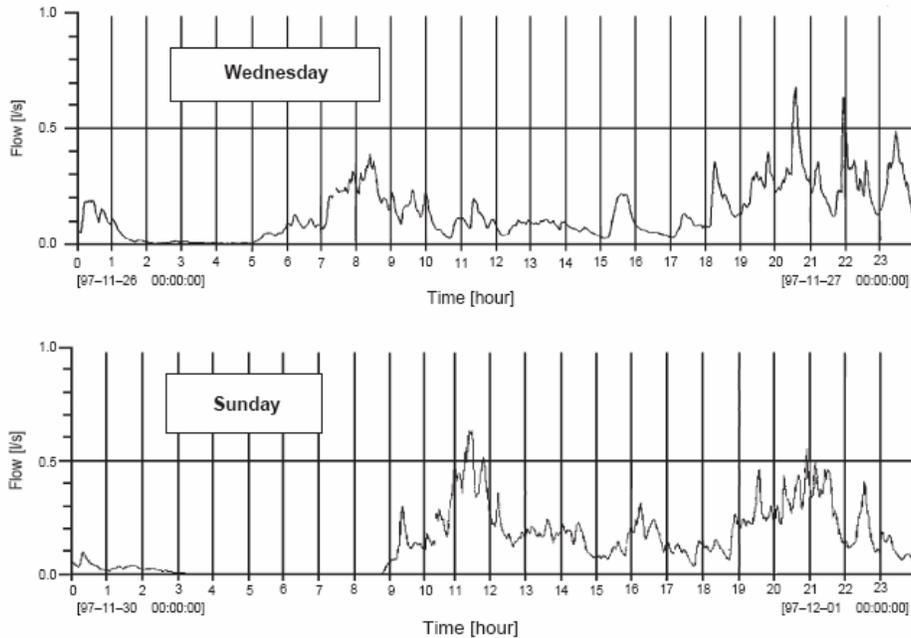


Figure I.14 : Cycles journaliers des eaux usées en sortie d'habitation pour deux jours de la semaine selon Palmquist et Hanaeus (2005)

A l'aval des grands bassins versants, la distinction de ces deux pics d'activité n'est pas toujours possible puisqu'un phénomène de lissage apparaît (Degremont, 1989).

II.1.3.1.b Caractéristiques de la pollution en hydrocarbures des eaux usées

➤ Concentrations moyennes journalières

Les équipes de recherche s'intéressant à la qualité des eaux usées se focalisent généralement sur les HAP dont la toxicité et la persistance sont importantes dans l'environnement, plutôt que sur les hydrocarbures aliphatiques. Par conséquent, aucune étude n'est réellement disponible à notre connaissance sur la concentration de ces composés dans les eaux usées.

Tableau I.26 : Concentrations moyennes journalières en HAP dans les eaux usées (min – max)

Auteurs	Pays Ville	Populations (Hab ou EH) ⁽¹⁾	Débits (m ³ .j ⁻¹)	Nature des effluents ⁽²⁾	Méthode analytique	Composés	HAP (µg.l ⁻¹)
Busetti <i>et al.</i> (2006)	Italie Venise	-	100 000	D + I (10 %)	SPE ⁽³⁾	16 HAP US-EPA 6 HAP décret 89-3 (*)	3,5 - 3,7 1,4 - 1,6
Rule <i>et al.</i> (2005)	Angleterre -	79 000 EH	-	D D + I	CPG-SM	16 HAP US-EPA	0,4 - 1,6 0,4 - 2,8
Włodarczyk (2005)	Pologne -	100 000 EH	60 000	D + I (30 %)	CPG-SM	16 HAP US-EPA 6 HAP décret 89-3 (*)	4,6 - 5,6 0,7 - 1,7
Aydin <i>et al.</i> (2004)	Turquie Konya	1 000 000 hab	-	D + I	CPG-SM	16 HAP US-EPA	3,7 - 6,2
Blanchard <i>et al.</i> (2001)	France Paris**	8 000 000 hab	2 600 000	D + I	HPLC	16 HAP US-EPA 6 HAP décret 89-3 (*)	1,2 - 3,2 0,2 - 0,6
Pham et Proulx (1997) Pham <i>et al.</i> (1999)	Canada Montreal	1 400 000 hab	2 800 000	D + I (15 %)	CPG-SM	16 HAP US-EPA 6 HAP décret 89-3 (*)	0,1 - 1,1 0,1 - 0,6
Jiries <i>et al.</i> (2000)	Jordanie Karak	90 000 hab	1 000	D	HPLC	16 HAP US-EPA 6 HAP décret 89-3 (*)	0,5 - 1,3 0,1 - 0,4
Marttinen <i>et al.</i> (2003)	Finlande Espoo	257 000 hab	78 000	D + I	CPG-SM	7 HAP (***)	0,2 - 0,7 0,5 - 1,1 0,3
	Jyvaskyla	118 000 hab	40 000	D + I			
	Virrat	4 400 hab	12 000	D + I			
Paxéus (1996b)	Suède Goteborg	550 000 hab	330 000	D + I	CPG-SM	Pyrène	0,5 - 3

(1) Population en habitant ou en équivalent habitant (EH), (2) Nature des effluents, D = domestique, I = industriel, (3) SPE = Solid Phase Extraction, (*) Somme des 6 HAP listés par le décret 89-3 du 03 Janvier 1989 soit Fluo, B(a)A, B(a)P, B(k)F, B(b)F et B(ghi)P, (**) SETP Seine - Aval, (***) 7 HAP suivant soit N, Acen, Fluo, P, A, Fluo et Pyr

Seule une étude réalisée par Hoffman et Quinn (1984) délivre quelques informations spartiates (nature de la pollution et indices) sur les composés aliphatiques dans les eaux usées.

Dans le cas des HAP, les travaux de recherches sont plus nombreux. A l'exception de Rule *et al.* (2005) qui se placent à l'exutoire d'un petit bassin versant urbain (600 ha), les études référencées se placent à l'échelle de grands bassins versants (> 1000 ha). Le Tableau I.26 synthétise les concentrations en HAP de ces différentes études. Il précise dans chaque cas le nombre d'habitant ou équivalent habitant² et la nature des effluents (domestique et/ou industriel).

Pour les eaux usées strictement domestiques, les concentrations en HAP s'avèrent relativement comparables. Selon l'étude considérée, ces dernières varient respectivement de 0,4 à 1,6 µg.l⁻¹ et de 0,5 à 1,3 µg.l⁻¹ (Rule *et al.*, 2005 ; Jiries *et al.*, 2000). Dans le cas d'eaux usées domestiques associées à des effluents industriels, les concentrations divergent entre les études. Pham et Proulx (1997) et Blanchard *et al.* (2001) indiquent des concentrations comparables aux eaux usées domestiques (respectivement, 0,1 - 0,6 et 0,2 - 0,6 µg.l⁻¹ au regard des six HAP listés par le décret 89-3), alors que Busetti *et al.* (2006), Wlodarczyk (2005) et Aydin *et al.* (2004) mentionnent des concentrations nettement supérieures (entre 3,5 et 6,2 µg.l⁻¹). Les concentrations élevées en HAP ont été attribuées selon les auteurs à la qualité des effluents industriels rejetés dans le réseau d'assainissement. Cependant, le manque d'information au cours de ces études ne permet pas d'une part de confirmer cette hypothèse, d'autre part d'incriminer une industrie en particulier. Seuls Busetti *et al.* (2006) précisent dans le cadre de leur étude qu'un site industriel de pétrochimie est connecté au réseau d'assainissement, déversant des effluents industriels particulièrement contaminés en HAP (4,6 µg.l⁻¹).

Quelques travaux ont tenté par ailleurs d'évaluer la contribution de certains types d'effluents à la pollution en HAP. Par exemple, Paxéus (1996a) évalue la contribution des eaux provenant de station de lavage à la pollution en HAP en entrée de la STEP de Göteborg (Suède). Ces eaux sont en effet susceptibles de véhiculer une quantité importante d'hydrocarbures (dégraissants, huiles lubrifiantes, etc.). Paxéus (1996a) reporte que ces eaux contribuent peu à la pollution en P (2 %), Pyr (5 %) et Fluo (0,1 %) mais plus significativement à la pollution en N (22 – 30 %). D'autres études ont tenté d'évaluer la contribution des apports domestiques à la charge en HAP des eaux usées, mais les résultats divergent. Selon Hoffman et Quinn (1984), les apports liés aux usages domestiques sont particulièrement faibles et ne peuvent être responsables de la pollution en HAP des eaux usées. Mattsson *et al.* (1991) révèlent au contraire que les apports domestiques contribuent significativement à la pollution en HAP des eaux usées. Selon les auteurs, les apports domestiques seraient responsables de 50 à 60 % de la charge en P et en Pyr des eaux usées.

➤ Répartition dissous – particulaire

Parmi les différentes études recensées dans la littérature, seule l'étude menée par Busetti *et al.* (2006) spécifie la répartition dissous – particulaire des HAP dans les eaux usées. En

² La notion d'équivalent habitant (EH) est utilisée pour évaluer la capacité des stations d'épuration. Elle permet d'associer une population équivalente aux masses de polluants journaliers. L'article premier de l'arrêté du 30 décembre 1981 a fixé les quantités de pollution à prendre en compte par habitant : 90 g de MES, 57 g de matières oxydables, 15 g d'azote total Kjeldahl et 4 g de phosphore total. La directive cadre européenne du 21 mai 1991 sur les eaux résiduaires urbaines fixe une nouvelle définition de l'équivalent habitant (EH), correspondant à « une charge organique biodégradable ayant une demande biochimique en oxygène en cinq jours (DBO₅) de 60g O₂ par jour » (Chocat et Eurydice 92, 1997).

accord avec leur hydrophobicité, les HAP sont préférentiellement associés aux particules puisque leur proportion particulière varie de 91 à 94 %. Pour la fraction aliphatique, Hoffman et Quinn (1984a) précisent, à partir de plusieurs études réalisées aux Etats-Unis, que 56 à 87 % des hydrocarbures aliphatiques sont associés aux particules.

➤ Distributions en hydrocarbures des eaux usées

Distributions en hydrocarbures aliphatiques

Pour les eaux usées de l'agglomération de Providence (Etats-Unis) (Tableau I.27), la proportion d'hydrocarbures non résolus (85 % des aliphatiques totaux) et l'indice *n*-C17/Prist mettent en exergue la prédominance des apports pétroliers (Hoffman et Quinn, 1984a). Les auteurs soulignent en effet l'importance des rejets d'huile de vidange dans le réseau d'assainissement de cette ville. Selon une enquête réalisée auprès de 1 000 habitants de Providence, 11 % avouent déverser leur huile de vidange dans le réseau d'assainissement.

Tableau I.27 : Indices *n*-C17/Prist dans les eaux usées de Providence (Hoffman et Quinn, 1984a)

<i>n</i> -C17/Prist	Annuel	Janvier	Juillet	Octobre
Phase particulaire	0,55 +/- 0,24	0,43 +/- 0,08	0,29 +/- 0,21	0,60 +/- 0,19
Phase dissoute	0,48 +/- 0,09			

Distributions en hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les distributions particulières en HAP des eaux usées sont illustrées sur la Figure I.15. Les différents indices aromatiques ont été évalués selon ces distributions (Tableau I.28).

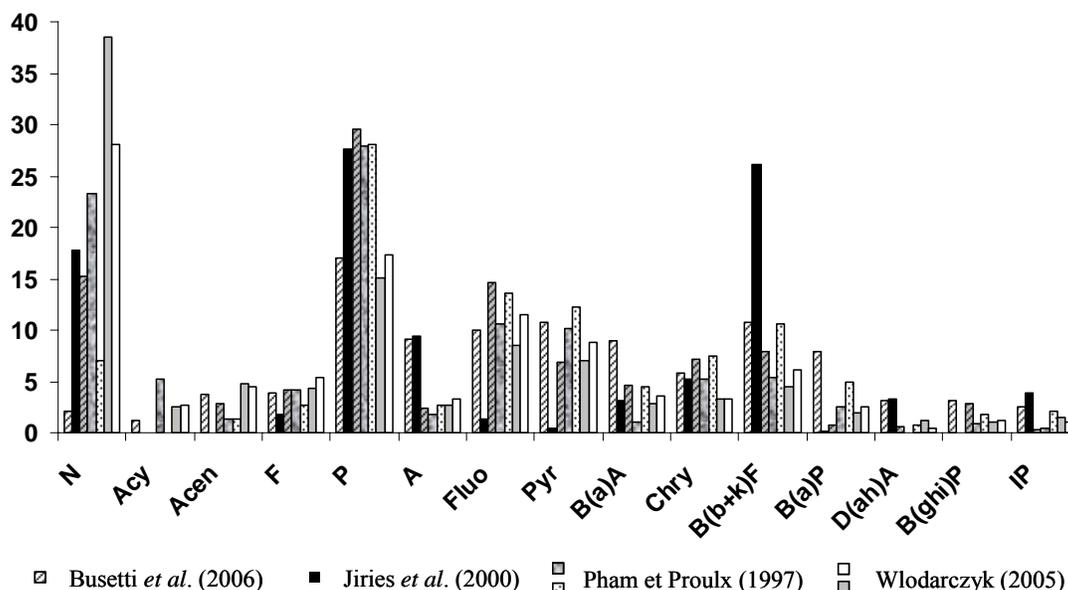


Figure I.15 : Distributions relatives (%) des HAP dans les eaux usées

De manière générale, les distributions aromatiques apparaissent relativement homogènes entre les études. Ces distributions reflètent un mélange des contaminations pyrolytiques et pétrolières. Les entrées pétrolières sont mises en évidence par la prédominance des HAP de bas poids moléculaire ($0,4 < LMW/HMW < 2,1$) (Busetti *et al.*, 2006 ; Pham et Proulx, 1997 ; Wlodarczyk, 2005 ; Jiries *et al.*, 2000). Pour les eaux usées en entrée de la STEP Seine - Aval, Blanchard *et al.* (2001) estiment en effet que les composés légers représentent

65 % des HAP totaux. Parmi les composés légers, le P constitue souvent l'hydrocarbure majoritaire ($28 < \% \text{HAPM} < 29,5$). Par ailleurs, les ratios B(a)A/Chry ($0,2 < \text{B(a)A/Chry} < 1,5$) et IP/B(a)P ($0,2 < \text{IP/B(a)P} < 0,8$) confirment la présence des entrées pétrolières. Les indices P/A ($1,9 < \text{P/A} < 15,7$) et Fluo/Pyr ($0,9 < \text{Fluo/Pyr} < 2,8$) témoignent en revanche de la présence des entrées pyrolytiques.

Tableau I.28 : Indices aromatiques calculés selon les distributions particulières des eaux usées

Références	Busetti <i>et al.</i> (2006)	Jiries <i>et al.</i> (2000)		Pham et Proulx (1997)		Włodarczyk (2005)	
		Mutah	Karak	Nord	Sud	Été	Hiver
HAPM	P	P	P	P	P	N	N
% HAPM	17	27	29	28	28	38	28
LMW/HMW	0,6	1,3	1,2	1,8	0,7	2,1	1,6
P/A	1,9	3,0	12,1	15,7	10,6	5,6	5,2
Fluo/Pyr	0,9	2,8	2,1	1,0	1,1	1,2	1,3
B(a)A/Chry	1,5	0,6	0,6	0,2	0,6	0,9	1,1
IP/B(a)P	0,5	/	0,3	0,2	0,4	0,8	0,4

Les distributions en HAP fixées par Busetti *et al.*, (2006) pour les eaux usées de Venise se différencient légèrement des autres distributions, en reflétant une proportion plus importante de composés de haut poids moléculaire (LMW/HMW = 0,6).

II.1.3.2 Les eaux unitaires

Dans le cas d'un réseau d'assainissement unitaire, les eaux de ruissellement sont mélangées aux eaux usées. On parle alors d'eaux ou d'effluents unitaires.

II.1.3.2.a Ordre de grandeur des concentrations en MES des eaux unitaires

Les concentrations en MES des eaux unitaires à l'échelle de l'événement pluvieux sont synthétisées dans le Tableau I.29. A l'exception d'un des bassins versants considérés par Lee et Bang (2000) en Corée, les concentrations en MES varient généralement entre 200 et 600 mg.l⁻¹. Selon les données de la base Qastor³, ces concentrations peuvent atteindre pour certains événements jusqu'à 1 800 mg.l⁻¹ de MES (Saget, 1994).

Tableau I.29 : Concentrations en MES des eaux unitaires à l'exutoire de différents bassins versants

Références	Description du site	MES (mg.l ⁻¹)
Philippe et Ranchet (1987)	Bassin versant de 175 ha Collecteur des Coteaux (Paris), réseau unitaire	118-243-509 (*)
Saget (1994) Base Qastor	Surverse de l'usine de Clichy (Paris) Bassins versants Ile-de-France	92-250-484 267-421-570
LHRSP (1994) Laurennot (1998)	Collecteur de Boudonville (Nancy, France) Bassin versant de 660 ha, réseau unitaire	472
Lee et Bang (2000)	3 bassins versants urbains (Corée du sud) Réseau unitaire, 75 ha, 230 ha, 560 ha	74-557-656
Diaz-Fierros <i>et al.</i> (2002)	Surverse unitaire, bassin versant de Santiago de Compostela (Espagne)	281-309-394

(*) Valeur minimale, médiane et maximale

³ La base Qastor a été réalisée par Saget (1994). Elle synthétise pour différents bassins versants français des données sur les pluies, les débits, les concentrations en polluants des eaux usées de temps sec et des effluents unitaires de temps de pluie dans des réseaux d'assainissement unitaires.

L'évaluation de la masse de polluants générée à l'échelle de l'événement pluvieux atteste de l'impact des RUTP sur le milieu récepteur. D'après les estimations citées par Chocat et Eurydice 92 (1997) pour une ville de 200 hab.ha⁻¹ imperméabilisée, une pluie de temps de retour de 6 mois à 1 an est susceptible de générer une masse de MES égale à 9 fois la masse journalière produite par les eaux de temps sec et de 65 à 108 fois la masse journalière rejetée après épuration.

II.1.3.2.b Concentrations en hydrocarbures des effluents unitaires

Le Tableau I.30 synthétise les différentes concentrations en HAP des eaux unitaires recensées dans la littérature (Blanchard *et al.*, 2001 ; Rule *et al.*, 2005 ; Menzie *et al.*, 2002). En dépit des spécificités de chaque étude (taille du bassin versant, caractéristiques des événements pluvieux étudiés, etc.), les trois études fournissent des intervalles de concentrations comparables. A l'échelle de l'événement pluvieux, ces concentrations oscillent entre 0,4 et 3,5 µg.l⁻¹.

Tableau I.30 : Concentrations en HAP des eaux unitaires à l'exutoire de différents bassins versants

Références	Effluents unitaires de temps de pluie	HAP (µg.l ⁻¹)	
Rule <i>et al.</i> (2005)	Bassin versant urbain dense (Angleterre) 600 ha, 79 000 EH	0,4-1,6-2,8	
Menzie <i>et al.</i> (2002)	Bassin versant urbain dense et résidentiel de la ville de Boston (USA)	0,8-3,3	
Blanchard <i>et al.</i> (2001)	Eaux unitaires en entrée de la station Seine -Aval (Achères, France), 8 000 000 hab	Sept	Mars
	Emissaire de Clichy – Achères – Bezons	3,4	0,6
	Emissaire de Clichy – Achères - Argenteuil	5,1	-
	Emissaire de St Denis - Achères	2,4	2,1
	Emissaire de Sèvres - Achères - Reuil	2	1,3
	Emissaire de Sèvres - Achères - Nanterre	3,5	0,9

Rule *et al.* (2005) et Blanchard *et al.* (2001) précisent que les concentrations en HAP des eaux unitaires sont nettement supérieures à celles des eaux usées transitant en période de temps sec. Blanchard *et al.* (2001) précisent que les eaux unitaires peuvent présenter des concentrations de 10 à 100 supérieures à celles des eaux usées.

En dépit du chauffage urbain qui accroît considérablement les quantités de HAP émises dans l'atmosphère au cours de l'hiver, il s'avère que les concentrations mesurées en septembre sont de manière générale 2,5 fois supérieures à celles obtenues en mars (Tableau I.30). Selon ces observations, Blanchard *et al.* (2001) révèlent que la contamination des eaux unitaires ne peut émaner des retombées atmosphériques totales, mais semble être, de manière plus probable, fonction de la période de temps sec précédent l'événement pluvieux. Comparativement au mois de septembre où une longue période de temps sec précède l'événement pluvieux, les plus faibles concentrations observées en mars résultent, selon les auteurs, du lessivage plus fréquent des chaussées suite à la fréquence plus élevée des événements pluvieux. Blanchard *et al.* (2001) concluent ainsi que le lessivage des chaussées (particules d'échappement, huile lubrifiante, etc.) joue un rôle prépondérant dans la contamination des eaux unitaires.

Afin de confirmer cette hypothèse, la contribution des retombées atmosphériques totales aux flux de HAP des eaux unitaires peut être évaluée. Bien que ce travail n'ait pas été réalisé dans le cas d'un réseau d'assainissement unitaire, les travaux de Motelay-Massei *et al.* (2006) permettent d'estimer cette contribution dans le cas d'un réseau séparatif. Ces derniers confirment les

observations de Blanchard *et al.* (2001) puisqu'ils démontrent que les retombées atmosphériques totales contribuent selon le composé entre 2 et 18 % des flux à l'exutoire (Figure I.16).

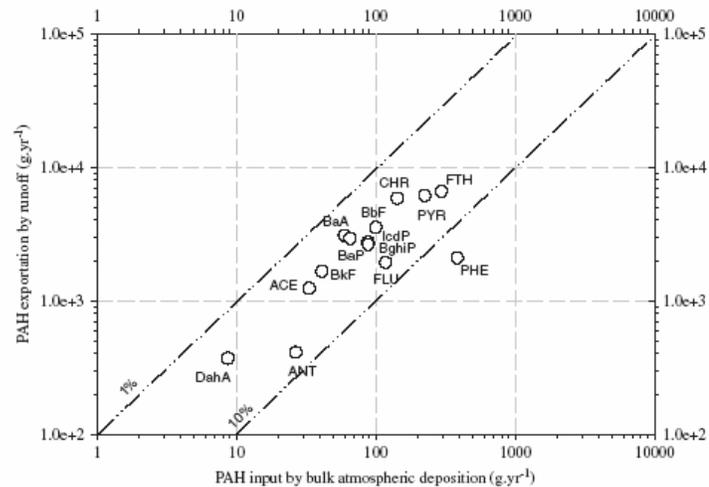


Figure I.16 : Contributions des retombées atmosphériques totales aux flux en HAP à l'exutoire d'un réseau séparatif (Motelay-Massei *et al.*, 2006)

Dans un réseau d'assainissement unitaire, la contribution des retombées atmosphériques sera probablement inférieure à la contribution mentionnée par Motelay-Massei *et al.* (2006) puisque les eaux usées et l'érosion des dépôts contribuent également à la pollution en HAP à l'exutoire.

II.1.3.2.c Nature de la pollution

➤ Répartition dissous – particulaire

Lors d'un événement pluvieux, la remise en suspension des dépôts induit pour les hydrocarbures aliphatiques une augmentation de la proportion particulaire. Hoffman et Quinn (1984b) précisent, à partir de plusieurs études réalisées aux Etats-Unis, que 86 à 92 % des hydrocarbures aliphatiques sont associés aux particules, contre 56 à 87 % par temps sec. Pour les HAP, aucune augmentation de la proportion particulaire n'est observée. Les eaux usées et les effluents unitaires de temps de pluie présentent en effet des répartitions dissous – particulaires similaires (Buseti *et al.*, 2006 ; Rule *et al.*, 2005 ; Menzie *et al.*, 2002).

➤ Teneurs en hydrocarbures des particules

Aucune étude ne délivre des informations sur les teneurs en hydrocarbures des particules véhiculées par les effluents unitaires de temps de pluie. Toutes se consacrent seulement aux concentrations totales (Rule *et al.*, 2005 ; Menzie *et al.*, 2002 ; Blanchard *et al.*, 2001).

Pour pallier ce manque d'information et afin d'évaluer même très approximativement les teneurs de ces particules, les sédiments contaminés par les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) constituent des indicateurs potentiels de la qualité des RUTP. Plusieurs études ont en effet démontré que les sédiments localisés à proximité de surverses⁴ des RUTP reflètent des

⁴ Sur les réseaux unitaires, les surverses correspondent aux effluents unitaires dirigés vers le milieu naturel par des déversoirs d'orage, empêchant ainsi les égouts des villes de déborder ou les STEP d'être surchargées.

contaminations en hydrocarbures similaires (Iannuzzi *et al.*, 1997 ; Stout *et al.*, 2004). Ainsi, le Tableau I.31 dresse les ordres de grandeurs de différents types de sédiments contaminés par les surverses de réseaux d'assainissement unitaires. A titre indicatif, les teneurs citées par Michelbach et Wörhle (1993) pour les dépôts du réseau sont également mentionnées. De manière générale, les teneurs des sédiments contaminés varient dans une large gamme, oscillant entre 2,5 et 42,9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Ces teneurs s'avèrent nettement supérieures aux teneurs mentionnées par Michelbach et Wörhle (1993) pour des dépôts grossiers du réseau.

Tableau I.31 : Teneurs en HAP des sédiments contaminés par les surverses des réseaux

Type de sédiments	Références	Teneur HAP ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		
		min	med	max
Sédiment fluvial	Stout <i>et al.</i> (2004)	2,5	-	20 (*)
Sédiment marin	Boyd <i>et al.</i> (2001)	3,1	6,9	42,9
Sédiment de puisard	Brown et Peake (2006)	6,53 (+/- 3,81)		
Sédiment fluvial	Iannuzzi <i>et al.</i> (1997)	8,7	-	19,6
Dépôts grossiers du réseau	Michelbach et Wörhle (1993)	1,3	-	1,4

(*) 9 voies navigables ont été étudiées (n = 145)

II.1.3.3 Distributions aromatiques des eaux unitaires

Les distributions en HAP des eaux unitaires et des sédiments contaminés par les surverses de réseaux d'assainissement unitaires sont illustrées sur la Figure I.17 (Menzie *et al.*, 2002 ; Iannuzzi *et al.*, 1997).

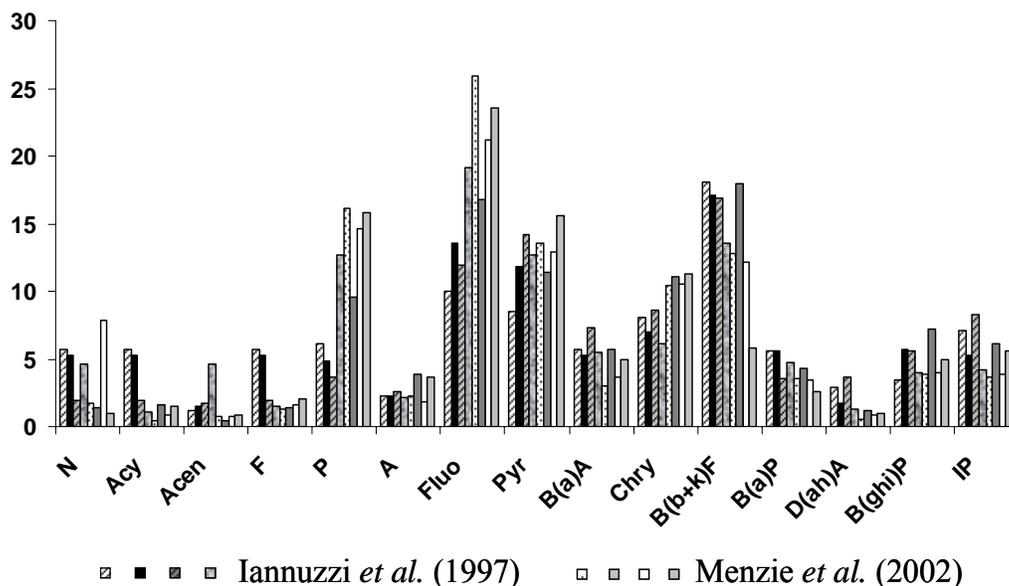


Figure I.17 : Distributions relatives (%) en HAP des eaux unitaires et des sédiments contaminés par les RUTP (Menzie *et al.*, 2002 ; Iannuzzi *et al.*, 1997)

Comme l'indiquent Iannuzzi *et al.* (1997), les distributions en HAP des sédiments reflètent des distributions similaires à celles des RUTP. Au regard de la répartition globale des HAP ($0,2 < \text{LMW}/\text{HMW} < 0,4$) et des indices aromatiques consignés dans le Tableau I.32 ($2,2 < \text{P}/\text{A} < 8,2$ et $0,8 < \text{Fluo}/\text{Pyr} < 1,6$), ces distributions reflètent une contamination pyrolytique marquée. Les eaux unitaires reflètent clairement des distributions proches de celles des eaux de ruissellement. Leur impact se visualise par une plus forte proportion de composés de haut poids moléculaire, comparativement aux eaux usées ($0,6 < \text{LMW}/\text{HMW} < 2,1$) et par la

prédominance du Fluo ($11 < \% \text{ HAPM} < 26 \%$). En effet, ce composé a quasi-systématiquement été identifié comme l'hydrocarbure majoritaire des eaux de ruissellement ($15 < \text{HAPM} < 41 \%$).

Tableau I.32 : Indices aromatiques calculés selon les distributions particulières des eaux unitaires et des sédiments contaminés par les RUTP

Références	Iannuzzi <i>et al.</i> (1997)				Menzie <i>et al.</i> (2002)			
HAPM	Fluo	Fluo	Pyr	Fluo	Fluo	Fluo	Fluo	Fluo
% HAPM	11,0	13,6	14,9	19,1	25,9	16,7	21,2	23,5
LMW/HMW	0,4	0,3	0,2	0,4	0,3	0,2	0,4	0,3
P/A	2,8	2,2	1,4	6,0	7,1	2,5	8,2	4,4
Fluo/Pyr	1,2	1,1	0,8	1,5	1,9	1,5	1,6	1,5
B(a)A/Chry	0,7	0,8	0,8	0,9	0,3	0,5	0,3	0,4
IP/B(a)P	1,3	0,9	2,3	0,9	1,0	1,4	1,1	2,2

II.1.3.4 Vitesse de chute des particules

Les recherches effectuées sur les RUTP ont mis en évidence que les solides en suspension constituent le principal vecteur des polluants et que la décantation peut être un moyen efficace de traitement (Chebbo, 1992 ; Michelbach et Wörhle, 1993 ; Pisano, 1996 ; Gromaire *et al.*, 2003). Or, pour concevoir et gérer les ouvrages de traitement par décantation, la répartition en masse des polluants par classe de vitesse de chute appelée courbe de vitesse de chute est l'un des paramètres de référence.

Depuis 1990, de nombreuses équipes de recherches se sont intéressées aux vitesses de chute des MES dans les effluents unitaires de temps de pluie (Chebbo, 1992 ; Michelbach et Wörhle, 1993 ; Pisano, 1996 ; Ruscassier, 1996). Une grande hétérogénéité des résultats a été néanmoins observée d'une étude à une autre. Une étude récente menée par Lucas-Aiguier *et al.* (1998) révèle cependant que ces différences ne découlent pas uniquement des caractéristiques des effluents unitaires étudiés mais sont imputables aux différences de protocoles, d'appareils et des modes opératoires de fractionnement entre les études.

Courbes de vitesses de chutes des MES des effluents unitaires de temps de pluie

Compte tenu de la variabilité des résultats, il est donc nécessaire de se référer à des études suivant le même protocole de fractionnement. En France, plusieurs études ont utilisé le protocole de fractionnement VICAS, basé sur le principe de la suspension homogène. Les distributions en MES obtenues sur différents bassins versants urbains sont illustrées sur la Figure I.18 (Ruscassier, 1996 ; Gromaire, 1998 ; Jamouillié 2003 ; DSEA 94 ; Chebbo, 1992).

L'utilisation d'un même protocole de fractionnement conduit à une variabilité plus restreinte des résultats d'une campagne à une autre, mais également d'un site à un autre. Les courbes obtenues sur les différents sites de mesure sont de manière générale comparables à celles obtenues sur le bassin versant du Marais. Le nombre important d'événements pluvieux étudiés a permis de définir une enveloppe (min – médiane – max) des courbes de distributions. La vitesse médiane V_{50} , c'est-à-dire la vitesse de chute pour laquelle 50 % des particules n'ont pas encore décanté, varie de 0,09 à 0,9 mm.s^{-1} . La courbe de distribution médiane présente une vitesse de chute V_{50} égale à 0,3 mm.s^{-1} (Gromaire, 1998).

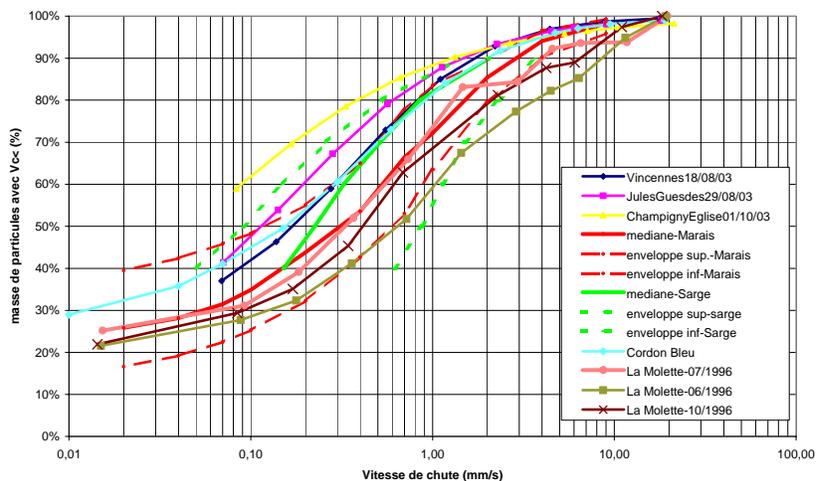


Figure I.18 : Vitesses de chute des MES dans les eaux unitaires selon le protocole VICAS (Gromaire, 1998)

Répartition des polluants par classe de vitesse de chute

Les ouvrages de traitement par décantation sont généralement dimensionnés en se référant uniquement à des mesures de la répartition en masse des MES par classes de vitesses de chute. Cette donnée permet certes d'évaluer l'efficacité des ouvrages en termes de décantation des MES, mais n'est pas forcément représentative de l'efficacité vis-à-vis des différents polluants (matières carbonées et azotées, métaux lourds, hydrocarbures, etc.). Bien que les HAP soient référencés dans la liste des 33 substances prioritaires de la directive cadre européenne, aucune connaissance n'est disponible à l'heure actuelle sur la répartition de ces composés par classes de vitesses de chute.

II.1.4 Conclusions sur les connaissances et enseignements des différentes études

Cette synthèse bibliographique délivre plusieurs éléments de réflexion sur les niveaux de contamination en hydrocarbures des eaux urbaines (eaux usées, eaux de ruissellement, eaux unitaires, etc.) et révèle l'intérêt porté au problème de la pollution en hydrocarbures des eaux urbaines depuis une vingtaine d'années. Bien que d'importants efforts de quantification et de caractérisation de cette pollution aient été réalisés, cette synthèse met cependant en évidence :

- une insuffisance de données sur certains points spécifiques tels que la qualité des eaux usées domestiques et professionnelles au moment du rejet, les caractéristiques des eaux de ruissellement en centre ville, les teneurs en hydrocarbures des particules en suspension véhiculées par les différents types d'effluents, ou encore les teneurs en hydrocarbures des différents dépôts présents au sein du réseau ;
- une compréhension incomplète des mécanismes d'accumulation et d'entraînement de la pollution sur les surfaces urbaines mais aussi dans le réseau unitaire, par temps sec et par temps de pluie ;
- une certaine disparité des résultats entre les différentes études.

Par ailleurs, la plupart des recherches se sont le plus souvent focalisées sur un seul point du cycle urbain de l'eau (ruissellement de toitures, ruissellement de chaussées, etc.) et majoritairement sur les HAP. En cloisonnant les différents compartiments, ces travaux ne permettent pas une vision globale des processus d'introduction et de transfert des polluants dans un réseau d'assainissement unitaire.

Afin d'améliorer les connaissances concernant la génération et le transfert des polluants des RUTP dans un réseau d'assainissement unitaire, le CEREVE a donc initié, dès 1994, le programme de recherche OPUR : Observatoire des Polluants Urbains. La phase 1 (1994 - 2000), intitulée « Génération et transport de la pollution par temps de pluie en réseau d'assainissement unitaire » s'est attachée à équiper le bassin versant du Marais (4^{ème} arr. de Paris, 42 ha) afin d'étudier les mécanismes de génération et de transfert des polluants aux différents niveaux de cheminement de l'eau en milieu urbain (Gromaire, 1998 ; Garnaud, 1999 ; Ahyerre, 1999 ; Gonzalez, 2001). Les différents dispositifs expérimentaux mis en place ont ainsi permis d'étudier sur un même bassin versant, dont les caractéristiques en termes d'occupation du sol et de réseau d'assainissement sont bien connues, la qualité des différents types d'eaux urbaines (eaux usées de temps sec, eaux de ruissellement des toitures et des chaussées, eaux pluviales à l'exutoire du réseau unitaire). L'intérêt d'une telle démarche réside dans la caractérisation de ces effluents suivant des procédures expérimentales homogènes, pour les mêmes événements et pour un grand nombre d'événements pluvieux en plusieurs points. La partie suivante a pour vocation de présenter l'ensemble des connaissances obtenues sur l'introduction et le transfert des hydrocarbures à l'échelle du bassin versant du Marais.

II.2 Enseignements et connaissances relatifs aux hydrocarbures obtenus sur le bassin versant du Marais (1994 - 2005)

Cette partie tente de synthétiser l'ensemble des connaissances obtenues entre 1994 et 2005 sur l'introduction et le transfert des hydrocarbures aliphatiques (HA) et aromatiques polycycliques (HAP) dans le réseau d'assainissement unitaire du bassin versant du Marais. Les diverses expérimentations menées sur ce bassin ont permis plus précisément :

- De caractériser la pollution en hydrocarbures issue de chaque VIRA
- D'évaluer les stocks de polluants présents au sein du réseau
- D'étudier les mécanismes de formation et de transfert de cette pollution en surface et dans le réseau d'assainissement unitaire
- D'évaluer, sur un même site, la contribution des différentes sources à la pollution des eaux de temps de pluie.

La première partie de ce chapitre synthétise l'ensemble des connaissances relatives aux hydrocarbures obtenues sur ce bassin versant entre 1994 et 2005. Sont précisés pour chaque compartiment (VIRA, dépôts et sorties) les caractéristiques de la pollution en hydrocarbures aliphatiques et HAP (concentrations, teneurs, distributions, etc.). L'investigation des distributions en hydrocarbures apporte des informations innovantes sur la dynamique et le transfert de ces polluants au sein du réseau. La seconde partie s'attache à évaluer la contribution des eaux usées de temps sec, des eaux de ruissellement et de l'érosion des dépôts à la pollution de temps de pluie.

Cette synthèse a donné lieu à la publication suivante :

Article 1 : Review on the hydrocarbon fate within combined sewers: case of "Le Marais" urban catchment (1994 - 2005). J. Gasperi, V. Rocher, R. Moilleron et G. Chebbo. *Polycyclic Aromatic Compounds*. *Accepté*.

Review on the hydrocarbon fate within combined sewers: case of “Le Marais” urban catchment (1994 - 2005)

Johnny Gasperi¹, Vincent Rocher², Régis Moilleron¹ and Ghassan Chebbo^{1,3}

1. *Cereve, Faculté des Sciences et Technologie, Université Paris XII - Val de Marne,
61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France*
2. *SIAAP, Direction de la Recherche et du Développement,
82 avenue Kléber, 92700 Colombes, France*
3. *Faculté de Génie, Université Libanaise, Route de l'aéroport, Beyrouth, Lebanon*

Abstract

An experimental catchment area was set up by the CEREVERE (Water, City, Environment and Education Research Centre) in the centre of Paris, in order to obtain an accurate description of the urban pollutants within combined sewers. Several investigations were carried out between 1994 and 2005 in order to evaluate the aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbon loads entering combined sewers, as well as the pollutant fluxes conveyed by dry and wet weather flows at catchment outlets. Until now, such results have only been considered independently but neither a comparison between imported and exported hydrocarbon loads nor an assessment of the contributions of different sources (e.g. runoff, dry weather flow and deposit re-suspension within the sewer) to wet weather pollutant loads, have been established. This paper is designed to address these points. The assessment of hydrocarbon loads during dry weather periods underlined a predominant contribution of domestic inputs to the hydrocarbon loads. During wet weather periods, the evaluation of hydrocarbon loads revealed the important role played by in-sewer sediment erosion as a source of wet weather hydrocarbon loads, which contribution ranged from 48 to 55 % of the exported loads.

I. Introduction

The importance of urban storm water pollutions and its acute impact on receiving waters (river, lake or sea) has been largely demonstrated. The first investigations were carried out towards the end of the 1960's, particularly in the United States [1, 2, 3, 4]. In France, the first measurements of pollutants in drainage systems were made in 1972 in Livry-Gargan, and on nine other sites from 1974 to 1983 [5]. One campaign in particular, carried out in four experimental catchment areas, provided a series of high quality measurements of various pollutants and this data formed the basis for model development [6]. The pollutant and flow data available in France was then collected into a database called QASTOR developed by the CEREVERE (Water, City, Environment and Education Research Centre) with the financial support of the Seine Normandy Water Agency [7].

In addition, investigations on the characteristics of wet weather pollutants have been carried out since 1987, as part of the “Transfer of Solids in Sewer Networks” programme directed by the CEREVERE [8, 9]. This data confirmed the importance of the pollutant loads conveyed by combined sewer overflows. However, the characteristics and the sources of this pollution remained inadequately defined, particularly with regard to the generation and transfer mechanisms within urban catchments.

Nowadays, an accurate knowledge of the characteristics, origins and transfers of pollutants during a storm event within an urban catchment, as well as urban pollutant sources during dry weather periods, is required to elaborate urban storm water management strategies. It is in this context that in 1994 the CEREVERE decided to launch the OPUR research programme

(Observatory of Urban Pollutants). One part of this programme aimed at setting up an experimental catchment area, in “Le Marais”, located in the centre of Paris and drained by a combined system, in order to examine the characteristics and sources of urban pollutants within combined sewers during dry and wet weather periods. The objective pursued was to improve the knowledge on the generation, transfer and storage of different pollutants (i.e., suspended solids (SS), chemical or biochemical oxygen demanding (COD and BOD5), heavy metals, hydrocarbons, etc.) in combined sewers.

Several investigations have been performed independently in the “Le Marais” catchment since 1994 in order to evaluate the pollutant loads entering the combined sewer via street cleaning waters and domestic effluents [10, 11], or via street and roof runoff [12, 13, 14], as well as the pollutant fluxes conveyed by dry and wet weather flows at the catchment outlet [15]. At the same time, pollutant stocks associated to in-sewer deposits were studied [16]. Until now, the results obtained from these studies have been considered individually, but neither a comparison between imported and exported hydrocarbon loads nor an assessment of the contributions of different sources (e.g. runoff, dry weather flow and the re-suspension of deposits in the sewer) to wet weather pollutant loads during a rain event have been established. Thus, this paper designed to answer these questions.

The first objective aimed to compare the imported and exported hydrocarbon loads during dry and wet weather periods. In order to do so, all the data obtained between 1994 and 2005 on the hydrocarbon loads within the “Le Marais” combined sewers were reviewed. The second objective was to evaluate, during a rain event, the contributions of runoff, dry weather flow and the deposit re-suspension, to wet weather hydrocarbon loads at the scale of the “Le Marais” catchment.

II. Experimental method

II.1 Urban catchment and sewer network characteristics

The experimental catchment area “Le Marais” was set up in 1994 (Figure 1). This site, located in central Paris, covers an area of 0.42 km² in an old residential district, with many small shops, offices and very little industrial activity. It is densely populated (about 29 500 inhab.km⁻²) and it is impervious at 90 % [17]. The catchment area can be divided into three kinds of surfaces, leading to three types of runoff: rooftops (55 %), streets (23 %) and surfaces such as courtyards and public squares (22 %) [3]. The “Le Marais” sewer network is combined, ramified and totally accessible. It has 3 main collectors with a rectangular flow section [17].

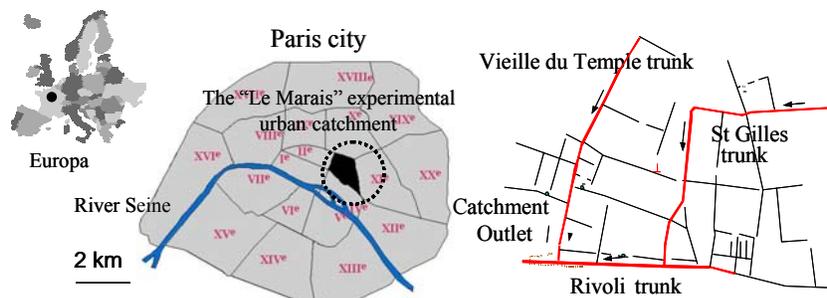


Figure 1: Localization of the “Le Marais” experimental urban catchment

II.2 Description of the measurement equipment used at the catchment

Table 1 indicates the different measuring equipments used for measuring the pollutant loads and reports the sampling periods. Sampling campaigns were carried out separately. First, the hydrocarbon loads entering the combined sewers were investigated. During dry weather periods, strictly domestic effluents and domestic effluents mixed with mechanic or catering

effluents were sampled at different locations with automatic samplers [10]. Street cleaning waters were collected during street cleaning campaigns, performed in collaboration with Paris's Municipality Cleansing Services in four of the "Le Marais" catchment's streets [11]. During the wet weather period, roof runoff was studied for three roofs, with different types of roof covering and gutter materials [14]. Street runoff was also studied for 4 streets, differing in their size and their level of traffic density [12, 13]. For all runoff samples, average concentrations during the rain events were considered (Table 1).

Table 1: Sampling campaigns and equipment

	Sample	n	Equipment	Period	Measurement
Pollutant pathways	Domestic effluents (DE)	5	Flow meter and Automatic Samplers ^[10]	From 2000 to 2004	Average daily concentration
	DE + garage effluents	6			
	DE + catering effluents	5			
	Street Cleaning Waters	12	Collection tub ^[11]	From May to June 2002	Average concentration in street cleaning water
	Roof Runoff	8	Collection tub ^[14]	From February to May 2003	Average concentration on the rain event
Street Runoff	30	Flow meter and Automatic Samplers ^[17]	From 1996 to 1997		
	Total Atmospheric Fallout	7	Atmospheric collectors ^[18]	From December 2001 to October 2002	Collected monthly
Combined sewers	Dry weather flow	5	Flow meter and Automatic Samplers ^[17]	From February 2003 to July 2004	Average daily concentration
	Wet weather flow	7			Average concentration during rain event
	Biofilms	17	Metallic scraper ^[19]	December 2000	Hydrocarbon contents
	Organic Layer	5	Sampling box ^[20]	From January to February 2001	
Gross Bed Sediment	5	Sediment shovel ^[19]	February 2001		

Total atmospheric fallout was also collected monthly from December 2001 to October 2002 using bulk atmospheric collectors [18]. Secondly, dry and wet weather flows generated by the whole catchment area, were monitored at the catchment outlet and collected using automatic samplers [15, 17]. Finally, in-sewer deposits, i.e. biofilms, organic layers and gross bed sediments, were sampled in different collectors of the catchment area using specific equipment such as a metallic scraper, sampling box and sediment shovel [19, 20]. Additional information on sampling periods or procedures has been detailed in previous's cited papers.

II.3 Analytical procedures

All samples were analysed for aliphatic hydrocarbons (AHs) (*n*-alkanes from *n*-C10 to *n*-C33 and two isoprenoids: Pristane and Phytane) and the 16 PAHs selected from the US-EPA priority list. Hydrocarbons were determined by GC-MS, as previously described [10, 11].

III. Hydrocarbons in dry weather flows

III.1 Hydrocarbon loads at the catchment outlet

Gasperi *et al.* (2006b) quoted median AH, UCM and PAH concentrations as being 52, 250 and 0.5 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (average daily concentration) (Table 2). For AHs and UCMs, these results were in the same order of magnitude than those previously obtained on this catchment [12], i.e. from 27 to 600 $\mu\text{g.l}^{-1}$ for AHs and from 149 to 1 498 $\mu\text{g.l}^{-1}$ for UCMs. For PAHs, few data was available in the literature on the dry weather loads for a relatively small catchment (0.42 km^2). However, when compared to a larger catchment, the PAH concentration level appeared lower

than values reported in Parisian and Montreal wastewaters [21, 22]. These differences could be probably linked to industrialization differences between both catchment areas since both authors considered very large catchments ($> 10 \text{ km}^2$) compared to the “Le Marais” one. Applying the median daily dry weather volume given by Gromaire (1998) and concentration ranges quoted by Gasperi *et al.* (2006b), AH, UCM and PAH loads in dry weather flow were evaluated. Thus, AH, UCM, and PAH loads (d10 and d90) ranged from 150 to 340 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ (median value at 265 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$), from 345 to 1 960 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ (median value at 1 270 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$) and from 1.0 to 5.6 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ (median value at 2.5 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$), respectively.

III.2 Hydrocarbon origins in dry weather flow

Domestic inputs

Investigations on hydrocarbon loads conveyed by domestic inputs were performed in collaboration with Paris’s Municipality Sewage System Section [10]. Strictly domestic effluents and domestic effluents mixed with the effluents of mechanic or catering activities were sampled. At first, no significant differences in concentration were observed between effluents. Median concentrations ranged between 200 and 300 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ for AHs, between 300 and 1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ for UCM and between 0.9 and 1.4 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ for PAHs (Table 2) [10]. As for the pollutant loads in dry weather flow, the AH, UCM and PAH fluxes linked to the domestic inputs were estimated according to the average daily volume, i.e. 209 $\text{l}\cdot\text{inhab}^{-1}$ [17] and the concentration ranges (d10, d50 and d90). At the scale of the “Le Marais” catchment, hydrocarbon fluxes were evaluated as being between 600 and 1 600 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ for AHs (median value at 770 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$), 200 and 3 700 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ for UCM (median value at 915 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$) and 2.1 and 4.5 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ for PAHs (median value at 3.4 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$).

Street cleaning inputs

In urbanised areas, street deposits on impervious surfaces, e.g. dust, animal faecal wastes, atmospheric fallout, vegetal detritus or traffic pollutants, can be removed by street cleaning and, as a consequence, be introduced into combined sewers, and possibly significantly affect dry weather flow quality. Therefore, the pollutant load conveyed by street cleaning waters for different streets of the “Le Marais” catchment area was investigated by Gasperi *et al.* (2005). For the “Le Marais” streets, median AH, UCM and PAH concentrations in street cleaning waters were evaluated to be 19, 628 and 1.4 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, respectively (Table 2). Whatever the compound considered, these concentrations appeared to be in good accordance with those reported in the literature [23, 24]. In agreement with hydrocarbon concentrations (d10, d50 and d90) and the daily volume of street cleaning waters, i.e. 284 $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ [17], AH, UCM and PAH fluxes were assessed. Hence, daily pollutant loads conveyed by street cleaning waters were estimated from 2.3 to 14.2 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ (median at 5.4 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$) for AHs, from 134 to 235 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ (median at 178 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$) for UCMs and from 0.2 to 0.7 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ (median at 0.4 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$) for PAHs.

III.2 Discussion on hydrocarbon loads in dry weather flow

Table 3 summarizes the imported and exported hydrocarbon loads within combined sewers during dry weather periods. On the one hand, the assessment of hydrocarbon fluxes at the “Le Marais” catchment scale indicated a predominant contribution of domestic inputs to the hydrocarbon loads in dry weather flows. When compared to total inputs (sum of street cleaning water and domestic inputs), domestic inputs indeed account on average for 99, 84 and 89 % for the AH, UCM and PAH imported fluxes (Table 3).

Table 2: Hydrocarbon contents and concentrations (d10, d50, d90) of pollutant pathways, DWF, WWF and in-sewer deposits

		n	Pollutant pathways					Combined sewer		Sewer deposits			
			DE ₁ ^[16]	DE ₂ ^[16]	DE ₃ ^[16]	SCW ^[14]	RR ^[11]	SR ^[7, 8]	DWF ^[15]	WWF ^[15]	Bio ^[9]	OL ^[10]	GBS ^[10]
			5	6	5	12	8	30	5	7	17	5	5
SS	SS ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	d10	180	300	160	58	10	48	134	198			
		d50	260	380	340	116	32	84	180	303			
		d90	420	2 060	1 130	224	88	185	249	436			
AH	AH ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	d10	304	205	353	40	170	171	117	127	119	55	21
		d50	460	301	601	126	970	530	151	338	204	62	34
		d90	1 513	414	1 160	330	10 240	4 070	207	781	262	85	150
AH	AH ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	d10	226	240	113	8	21	78	33	86			
		d50	295	281	229	19	116	162	52	128			
		d90	598	848	743	50	450	535	66	232			
UCM	UCM ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	d10	501	622	< DL	2 155	1 950	940	898	535	< DL	140	197
		d50	1 425	1 724	2 503	5 420	12 550	5 430	1 528	1 149	1 570	463	338
		d90	3 442	4 017	3 598	7 700	45 330	25 100	1 916	9 049	2 700	1 840	425
UCM	UCM ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	d10	72	690	< DL	470	70	95	68	218			
		d50	350	1 006	525	628	292	419	250	387			
		d90	1 420	1 846	882	830	1 700	2 980	387	2 046			
PAH	PAH ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	d10	1.1	1.6	1.2	3.1	4.2	< DL	1.1	2.9	0.1	2.1	3.9
		d50	1.4	2.2	1.7	15.1	10.9	1.6	2.2	4.4	2.0	5.4	23.3
		d90	3.2	4.0	2.5	19.4	22.8	15.1	4.5	9.0	5.5	31.7	45.1
PAH	PAH ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	d10	0.8	0.9	0.6	0.8	0.4	< DL	0.2	0.9			
		d50	1.3	1.4	0.9	1.4	0.6	0.2	0.5	1.4			
		d90	1.7	3.1	1.7	2.4	1.3	1.4	1.1	3.4			

< DL = below the detection limit, d10 = first decile, d50 = median value, d90 = last decile. Gasperi et al. (2005d), (2) Gasperi et al. (2005b), (3) Rocher et al. (2004b), (4) Moilleron et al. (2002) and Gonzalez et al. (2000), (5) Gasperi et al. (2005c), (6) Rocher et al. (2003 and 2004b), < DL = below the detection limit, d10 = first decile, d50 = median value, d90 = last decile.

Table 3: Imported and exported hydrocarbon loads during dry weather periods

Hydrocarbon loads	AHs (g.d ⁻¹)			UCM (g.d ⁻¹)			PAHs (g.d ⁻¹)		
	d10	d50	d90	d10	d50	d90	d10	d50	d90
Dry weather flow	150	265	340	345	1 270	1 960	1.0	2.5	5.6
Domestic inputs	600	770	1 600	200	915	3 700	2.1	3.4	4.5
Street cleaning waters	2.3	5.4	14.2	134	178	235	0.2	0.4	0.7

This result is of prime importance since domestic inputs are higher than expected, hydrocarbons (and in particular PAHs) being often regarded as having mainly an industrial origin. A qualitative approach based on hydrocarbon fingerprints confirmed the significant role of household effluents as wastewater hydrocarbon polluters. Although street cleaning waters are characterized by a larger proportion of unresolved and aromatic compounds [11], their contributions to imported hydrocarbon fluxes are relatively moderate, ranging from 10 to 20 % for UCMs and PAHs. On the other hand, the assessment of hydrocarbon fluxes at the “Le Marais” catchment scale pointed out that imported hydrocarbon fluxes are higher than those exported to the urban catchment (Table 3). This difference showed that part of the suspended solids (SS) from the dry weather flow settle, leading to the formation of in-sewer sediments [19].

IV. Hydrocarbon stocks associated to in-sewer deposits

The aim of this section is to evaluate the hydrocarbon stocks associated to in-sewer deposits. To improve the understanding of this paper, a brief description of the in-sewer deposit typology is described below.

IV.1 In-sewer deposit typology: gross bed sediment, organic layer and biofilms

So far, three kinds of deposits have been identified. The first one consists in the major bed deposit, called gross bed sediment (GBS). This deposit is of inorganic nature since its organic matter (OM) contents range between 4 % and 9.6 % [19] (Figure 2a). The second deposit corresponds to an immobile organic layer present at the water-GBS interface [19]. The observations showed that this layer appears in pools of GBS, upstream from collectors, in zones where the flow is very slow and where the shear bed stress was less than 0.03 N.m⁻² [19]. Physico-chemical characteristics of OL are very different to those for GBS, since studies have underlined its organic nature: OM ranged between 51 % and 58 % [19]. The last deposit is the biofilms attached to the sewer trunk. Observations of the biofilm’s architecture under a electronic transmission microscope showed that a uniform bacteria film covered a thick organic matrix (5 mm) (Figure 2b-c) [25, 26]. This organic complex (58 % < OM < 71 %) was found to be very cohesive due to exopolysaccharide complexes produced by bacteria.

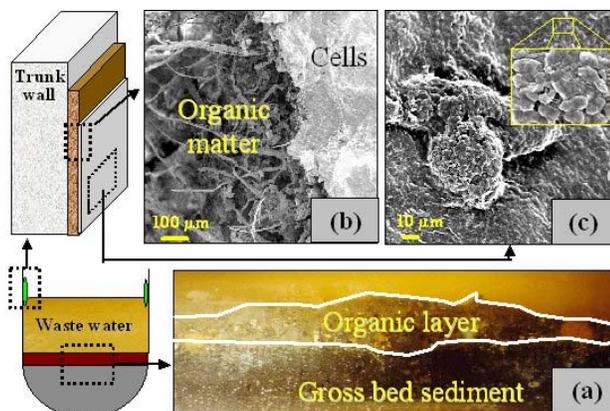


Figure 2: Observation of (a) bed deposits [19] and (b-c) biofilms [25, 26]

IV.2 Hydrocarbon stocks of in-sewer deposits

Rocher *et al.* (2004b) investigated the hydrocarbon stock associated to the in-sewer sediment within the “Le Marais” combined sewers. The AH, UCM and PAH contents measured in the different in-sewer deposits are summarized in Table 2. For AHs, average contents were estimated as 34, 62 and 204 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw in the GBS, OL and biofilms, while UCM contents were evaluated as 338, 463 and 1 570 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw, respectively. The highest PAH average content (i.e. 23.3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw) was found in the GBS, while OLs and biofilms presented average contents of 5.4 and 2.0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw, respectively. These results were completed and confirmed by studying the hydrocarbon pollution fixed to GBSs accumulated in 40 silt traps spread out all over Paris’s combined sewer network ($n = 233$) [26]. Results showed that, on the scale of Paris, PAH contents varied from 3 to 49 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw (first and last deciles), median content being 18 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw. On the scale of the “Le Marais” catchment, hydrocarbon stocks associated to in-sewer deposits were estimated using deposit masses [19, 20] and hydrocarbon ranges (Table 4).

Table 4: Hydrocarbon stocks associated to in-sewer deposits

Deposits	Deposit mass (kg)	AH stocks (g)			UCM stocks (g)			PAH stocks (g)		
		d10	d50	d90	d10	d50	d90	d10	d50	d90
Biofilms	22	2.6	4.5	5.8	2.2	34.5	59.4	0.002	0.044	0.1
Organic Layer	1 200	66	74	102	168	555	2 208	2.5	6.5	38.0
Gross Bed Sediment	16 500	346	561	2475	3 251	5 577	7 013	64	384	744

As regards the hydrocarbon distribution, results showed that the major part of hydrocarbon pollution was stored in gross bed sediment (87 to 98 %), a lesser part in the organic layer (2 to 13 %) and an insignificant part in the biofilms (less than 1 %).

V. Hydrocarbon load in wet weather flow

V.1 Hydrocarbon load at the catchment outlet

Seven rain events were sampled between February 2003 and July 2004 at the catchment outlet [15]. The range of hydrocarbon event mean concentrations varied from 86 to 232 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ for AHs, from 218 to 2 046 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ for UCM and from 0.9 to 3.4 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ for PAHs. Median AH, UCM and PAH concentrations were estimated at 128, 387 and 1.4 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Table 2). For AHs and UCMs, concentrations were in the same order of magnitude than the previously reported results [12], i.e. from 67 to 312 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ for AHs and from 252 to 1 955 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ for UCMs. During wet weather periods, hydrocarbon concentrations increased from 2 to 7 fold when compared to those observed during dry periods. A similar trend has already been mentioned for the Parisian wastewaters by Blanchard *et al.* (2001), who quoted that PAH concentrations ranged from 2 to 10 fold higher than those of dry weather flow. In addition, authors reported a similar range of PAH concentrations, i.e. from 0.6 to 4.6 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [21]. Applying the range of mean event concentrations and volumes measured at the catchment outlet, exported hydrocarbon loads were evaluated. Hence, hydrocarbon fluxes (d10 and d90) ranged from 118 to 2 128 g for AHs, from 346 to 1 470 g for UCM and from 1.9 to 12.8 g for PAHs. Over the seven storms studied, median fluxes were evaluated as 312 g for AHs, 770 g for UCMs and 3.2 g for PAHs on the scale of the rain event, respectively.

V.1 Hydrocarbon origin in wet weather flow

Roof Runoff

The study performed by Rocher *et al.* (2004a) on roof runoff during spring 2003 highlighted that roofs (whatever the roofing type considered) do not act as sources of hydrocarbons, exclusively originating from atmospheric deposition. Indeed, authors reported

that the AH, UCM and PAH fluxes were in the same order of magnitude as those measured on the “Le Marais” catchment for total atmospheric fallout [18]. Median hydrocarbon concentrations in roof runoff were evaluated as 116, 292 and 0.6 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (Table 2). For the seven considered rain events, the hydrocarbon loads (d10 and d90) conveyed by roof runoff were estimated in the 30 – 650 g, 102 – 2 450 g and 0.5 – 1.9 g ranges for AHs, UCM and PAHs respectively, median values being 170, 335 and 0.8 g.

Street Runoff

For four different streets in the catchment area, hydrocarbon concentrations in street runoff were studied. For AHs and UCMs, Moillon *et al.* (2002) reported hydrocarbon concentrations in street runoff from 78 to 535 $\mu\text{g.l}^{-1}$ and from 95 to 2 980 $\mu\text{g.l}^{-1}$ [8] (Table 2). Such results are in good agreement with others found in the literature. For example, the levels of total aliphatic hydrocarbons (TAHs), including AHs and UCMs, in Madrid or London runoff were in the 412 – 1 154 and 360 – 1 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$ ranges, respectively [24]. For PAHs, Gonzalez *et al.* (2000) reported median concentrations in street runoff of around 0.2 $\mu\text{g.l}^{-1}$ [13] (Table 2). Other European studies focused on street runoff [24, 27, 28] strongly suggested that these PAH concentrations were underestimated. A comparison of PAH concentrations between roof and street runoff confirmed this hypothesis since the concentration of street runoff should be at least equal to, or greater than the one for roof runoff (i.e. $\geq 0.6 \mu\text{g.l}^{-1}$). To assess street runoff concentrations, street cleaning could be also used as an alternative way to simulate street runoff [24]. This approach appeared to be in better accordance with past studies. As has been done previously, hydrocarbon loads from street runoff were calculated for the seven rain events. On the scale of the “Le Marais” catchment, hydrocarbon loads varied in the 48 – 350 g, 60 – 1 900 g and 0.5 – 1.5 g range for AHs, UCMs and PAHs respectively, median values being 101, 260 and 0.9 g.

V.2 Discussion on hydrocarbon loads in wet weather flow

Over the seven storm events studied, Table 5 summarizes the imported and exported hydrocarbon loads (d10, d50 and d90) within combined sewers during wet weather periods.

Table 5: Imported and exported hydrocarbon loads during wet weather period

Hydrocarbon loads	AHs (g)			UCM (g)			PAHs (g)		
	d10	d50	d90	d10	d50	d90	d10	d50	d90
Wet weather flow	118	312	2 128	232	992	5250	1.9	3.2	12.8
Roof runoff	30	170	650	102	335	2450	0.5	0.8	1.9
Street runoff	48	101	350	60	260	1900	0.5	0.9	1.5

Whatever the compounds considered, the exported hydrocarbon loads appeared higher than those imported. These differences emphasize that the combined sewer is not only a transfer system, but also contributes to the wet weather pollutant loads since hydrocarbon loads in dry weather flows alone could not justify such differences. Indeed, previous studies have underlined that an important part of the rain event pollutant load originated from in-sewer sources, through the erosion of in-sewer deposits [4, 17]. Considering that the GBSs were not resuspended and the OL and the biofilms were entirely eroded during a rain event [19, 20], the OL contribution to AHs and UCMs or PAH loads reached 94 and 99 % of the total in-sewer contribution, while the biofilm’s contribution was comprised between 1 and 6 %, respectively. This calculation revealed that the organic layer could be identified as the major contributor of the in-sewer sources to the total pollutant load.

V.3 Contributions to hydrocarbon loads in wet weather flow

The assessment of hydrocarbon fluxes at the “Le Marais” catchment scale indicated the contribution of in-sewer deposit erosion to the hydrocarbon load, during a rain event. In order

to evaluate the contribution of the in-sewer erosion to the hydrocarbon load, a mass balance was established for each rain event. The calculation method has already been described in details [17], but is briefly resumed below.

Calculation method

The following calculation method was used to evaluate the contribution of dry weather flow, runoff and in-sewer deposit erosion to the total aliphatic hydrocarbon (TAH) and PAH loads during a rain event.

- Total TAH or PAH mass at the catchment outlet (M_T): its calculation was based on flow and concentration measurements during the whole rain event at the outlet.

- TAH or PAH mass of the dry weather flow (M_{DWF}): in order to evaluate the PAH mass corresponding to DWF inputs we supposed, for a given rain event, that the wastewater flow was similar to the ones measured at the outlet of the catchment during dry weather period at the same period of the day. Thus, DWF was characterised for different days of the week, and pollutographs corresponding to different periods of the day were established. These investigations allowed the estimation of the mass of pollutants corresponding to the wastewater during each rain event period.

- TAH or PAH mass from runoff (M_R): it was calculated from the real runoff volume (after subtraction of the DWF volume from total volume) and from the runoff concentrations taking into account the different types of surfaces, i.e. roofs (55%), streets (23%) and courtyards, public squares and gardens (22%) (Gromaire *et al.*, 2001).

- TAH or PAH mass from in-sewer deposit erosion (M_{SD}): the mass of hydrocarbons coming from erosion of in-sewer deposits was calculated following this equation:

$$M_{SD} = M_T - M_{DWF} - M_R$$

Contributions of dry weather flow, runoff and in-sewer deposit erosion

Mass balances for the “Le Marais” catchment, were calculated over the seven studied rain events. The respective contributions to the total hydrocarbon load are illustrated in Figure 3.

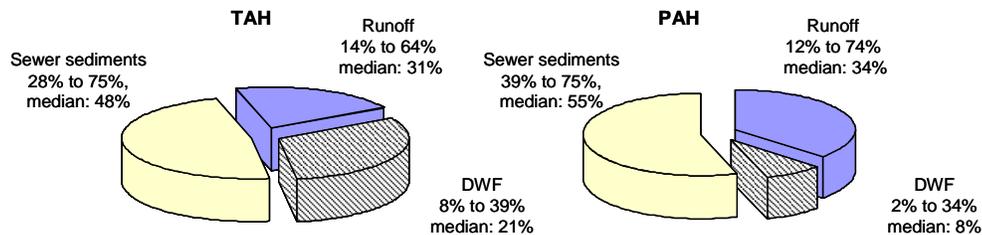


Figure 3: Contribution of DWF, runoff and sewer sediment erosion to TAH (AHs + UCM) and PAH loads to WWF hydrocarbon load during a rain event

As previously observed for SS, COD and BOD5 [17], the entry-exit mass balance confirmed that an important part of wet weather pollutant loads originated from the in-sewer deposit erosion. According to our results, about 48 and 55 % of TAH and PAH loads, respectively, originated from in-sewer sources, while dry weather flow and runoff contributions reached 21 and 31 % for TAHs, and 8 and 34 % for PAHs, respectively. These results highlighted the important role played by the sewer sediments as a source of wet weather pollutant loads, and are of prime importance in terms of wastewater management since an important reduction of the wet weather pollutant loads might be reached through the reduction of sewer pollution stocks. However, the value of each contribution may differ from one catchment to another

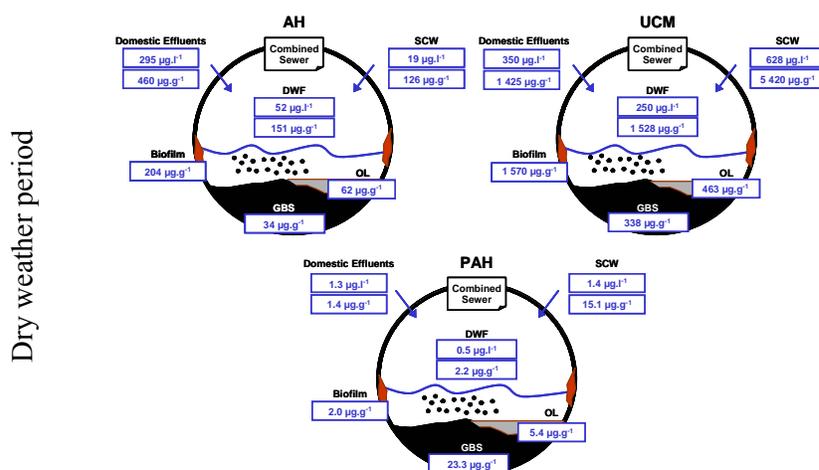
depending on the land use (population, area and activities) and on the characteristics of the sewer network (type of sewer trunk, hydraulic length, and slope).

VI. Conclusion

The aim of this paper was to provide an overview on the introduction and transfer of hydrocarbons in combined sewer systems during dry and wet weather periods at the scale of the “Le Marais” catchment, as well as the pollutants stored within the sewer sediments. Thus, the idea of this article was to collect and review all data obtained from 1994 to 2005 on this site. The first step of this work allowed the assessment of AH, UCM and PAH features of the EPCS, DWF, WWF, and in-sewer deposits. The Figure 4, where median contents and concentrations were reported, synthesized information obtained on the “Le Marais” catchment during dry and wet weather periods.

This synthesis improved the knowledge on the hydrocarbon fate in combined sewers and was used to assess the contribution of DWF, runoff and in-sewer deposit erosion to the wet weather pollutant load. The assessment of these contributions showed that the exchanges with the sewer deposits, and in particular the OL, were the main source of WWF pollution for hydrocarbons (48 and 55% for TAHs and PAHs, respectively). This result is of prime importance from the point of view of the management of WWF pollution. An important reduction of CSOs pollution could be reached through the reduction of this in-sewer pollution stock.

However, we do not know yet to what extent the results obtained in the “Le Marais” experimental catchment can be extrapolated to other catchment areas of a similar size and how the quality of WWF evolves in relation to the spatial scale of the catchment under consideration. Taking into account these questions, CEREVE in partnership with the municipality of Paris, the Syndicat Interdépartemental pour l’Assainissement de l’Agglomération Parisienne (SIAAP) and the Seine Normandy Water Agency, created in Paris in 2002 an experimental on-site observatory of urban pollutant loads in combined sewer systems called “OPUR” (Observatory of Urban Pollutants). This on-site observatory will enable the study of the parameters influencing the water quality for six experimental catchment areas, and is expected to provide some explanation on the spatial evolution of the combined sewer pollution.



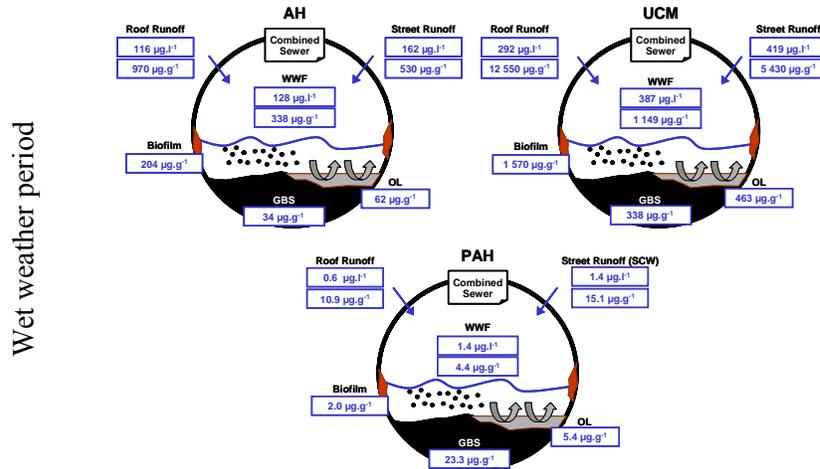


Figure 4: Synthesis of the hydrocarbon contents and concentrations during dry and wet weather periods (DWF and WWF) within the “Le Marais” catchment

However, we do not know yet now, (i) to what extent the results obtained in the “Le Marais” experimental catchment can be extrapolated to other catchment areas of greater size and (ii) how the quality of WWF evolves in relation to the spatial scale of the catchment under consideration. In order to address these questions, the CEREVER, in partnership with the Paris’s Municipality, the Interdepartmental Association for Sewage Disposal in Paris Conurbation (SIAAP), and the Seine Normandy Water Agency, created in Paris in 2002 an experimental on-site observatory of urban pollutant loads in combined sewer systems. This on-site observatory will enable the characterization and quantification of pollutant loads for six experimental urban catchments, which cover areas from 0.42 km² to 25.8 km².

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the six French Water Agencies, the Municipality of Paris, the Interdepartmental Association for Sewage Disposal in Paris Conurbation (SIAAP), the Ile de France Regional Council (CRIF), the Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC), the Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (ENPC) and the Comité Scientifique et Technique des Bassins Versants Représentatifs et Expérimentaux (CSTBVRE) for their financial support within the framework of this research program. In addition, authors would like to thank Jennifer Harris for her helpful contribution.

References

1. Weibel S.R., Andersson R.J. and R.L. Wordward., 1964. Urban land runoff as a factor of in stream pollution. *J. of the Wat Pol Control Federation*, **36**(7), 914-924.
2. Burm R., Krawczyk D. and G. Harlow, 1968. Chemical and physical comparison of combined and separate sewer discharges. *J. of the Wat. Pol. Control Federation*, **40**(1): 112-126.
3. Bryan E.H., 1971. Quality of stormwater drainage from urban land. *Proc. of the 7th American Water Resources Association Meeting*, Washington (US).
4. Sartor J.D. and G.B Boyd., 1972. Water pollution aspects of street surface contaminants. U.S. Environmental Protection Agency, 75.
5. Philippe J.P. and J. Ranchet, 1987. Pollution des eaux de ruissellement pluvial en zone urbaine. Synthèse des mesures sur dix bassins versants en région parisienne. Research report, LCPC n°142, Ministry of Equipement, Housing and Transports, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 76 p (in French).

6. Hémain J.-C. and J.-C. Deutsch, 1984. Main results of the French national programme of urban runoff quality measurement. Proc. of the 3th International Conference on Urban Storm Drainage, Göteborg (Sweden), **3**, 939-946.
7. Saget A., 1994. Data base on stormwater quality: distribution of discharged pollutant loads and sizes of interception constructions. PhD thesis, *Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, 333 p (in French).
8. Bachoc A., 1992. Le transfert des solides dans les réseaux d'assainissement unitaires. PhD thesis, *Institut National de Polytechnique de Toulouse*, 281 p (in French).
9. Chebbo G., 1992. Solides des rejets pluvieux urbains: caractérisation et traitabilité. PhD thesis, *Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, 413 p (in French).
10. Gasperi J., Rocher V., Azimi S., Garnaud S., Moilleron R., Varrault G. and G. Chebbo, 2006a. Contribution of domestic effluents to hydrocarbon levels of dry weather flows in combined sewers. Urb. Wat. Journal **3**(4): 225-233.
11. Gasperi J., Rocher V., Moilleron R. and G. Chebbo, 2005. Hydrocarbon loads from street cleaning practices: comparison with dry and wet weather flows in a Parisian combined sewer system. PAC Journal **25**(2): 169-181.
12. Moilleron, R., A. Gonzalez, G. Chebbo and D. Thevenot, 2002. Determination of aliphatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" experimental catchment in Paris centre. Wat. Res. **36**: 1275-1285.
13. Gonzalez, A., R. Moilleron, G. Chebbo and D. Thevenot, 2000. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" experimental catchment in Paris centre. PAC Journal **20**: 1-19.
14. Rocher, V., S. Azimi, J. Gasperi, L. Beuvin, M. Muller, R. Moilleron and G. Chebbo, 2004a. Hydrocarbons and metals in atmospheric deposition and roof runoff in central Paris. Wat., Air & Soil Pol. **159**(1): 67-86.
15. Gasperi J., Moilleron R. and G. Chebbo, 2006b. Spatial variability of PAH load of urban wet weather pollution in combined sewers. Wat. Sc. & Tech. **54**(6-7): 185-194.
16. Rocher V., Azimi S., Moilleron R. and G. Chebbo, 2004b. Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the 'Le Marais' catchment (Paris, France): stocks, distributions and origins. The Sci. of the Tot. Env. **323**(1-3): 107-122.
17. Gromaire M.-C., 1998. La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : origines et caractéristiques. PhD thesis, *Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, 507 p (in French).
18. Azimi S., Rocher V., Muller M., Moilleron R. and D. Thevenot, 2005. Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area. The Sci. of the Tot. Env. **1-3**: 223-239.
19. Ahyerre M., 1999. Bilan et mécanismes de migration de la pollution organique en réseau d'assainissement unitaire. PhD thesis, *University of Paris VI*, 209 p (in French).
20. Oms C., 2003. Localisation, nature et dynamique de l'interface eau sédiment en réseau d'assainissement unitaire. PhD thesis, *Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, 150 p (in French).
21. Blanchard M., Teil M. J., Ollivon D., Garban B., Chesterikoff C. and M. Chevreuil, 2001. Origin and distribution of polyaromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in urban effluents to wastewater treatment plants of the Paris area. Wat. Res. **15**: 3679-3687.
22. Pham T. and S. Proulx, 1997. PCBs and PAHs in the Montreal urban community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St Lawrence River. Wat. Res. **8**: 1887-1898.

23. Bris F., Garnaud S., Apperry N., González A., Mouchel J. M., Chebbo G. and D. Thevenot, 1999. A street deposit sampling method for metal and hydrocarbon contamination assessment. The Sci. of the Tot. Env. **235**: 211-220.
24. Bomboi M. T. and A. Hernandez, 1991. Hydrocarbon in urban runoff: their contribution to the wastewaters. Wat Res. **25**(5): 557-565.
25. Rocher V., Azimi S., Moilleron R. and G. Chebbo, 2003. Biofilm in combined sewer: wet weather pollution source or/and dry weather pollution indicator? Wat. Sc. & Tech. **47**(4): 35-43.
26. Rocher V., Garnaud S., Moilleron R. and G. Chebbo, 2004c. Hydrocarbon pollution fixed to combined sewer sediment: a case study in Paris. Chem. **54**(7): 795-804.
27. Gavens D. M., Revitt D. M. and J. B. Ellis, 1982. Hydrocarbon accumulation in freshwater sediments of an urban catchment. Hydrobiologia **91**: 285-292.
28. Krein A. and M. Schorer, 1982. Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments. Wat. Res., **34**(16): 4110-4115.

III CONCLUSIONS SUR L'ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Les investigations menées sur le bassin versant du Marais entre 1994 et 2005 ont tenté d'offrir une vision globale, à l'échelle d'un petit bassin versant urbain, du comportement et du devenir des hydrocarbures dans un réseau d'assainissement unitaire.

Les résultats obtenus sur ce bassin ont tout d'abord permis d'accroître considérablement les connaissances sur l'introduction, le transfert et le stockage des hydrocarbures dans un réseau d'assainissement unitaire. Ces résultats constituent ainsi une véritable base de donnée sur la pollution en HA et en HAP (concentrations, flux, répartitions dissous – particulaires, teneurs, distributions et indices) stockée au sein du réseau ou bien véhiculée par les VIRAs, les eaux usées et les effluents unitaires de temps de pluie.

Ces études ont mis plus spécifiquement en exergue une évolution importante des flux et de la nature des hydrocarbures entre l'entrée et la sortie du réseau d'assainissement lors d'événements pluvieux. Comparativement aux caractéristiques de la pollution en hydrocarbures des eaux pluviales, cette évolution se traduit par une augmentation des concentrations en HAP et dans une moindre mesure des HA, mais également par une modification des signatures en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. Ces observations révèlent ainsi que le réseau d'assainissement n'est pas seulement un système de transport, mais constitue un réacteur physico-chimique qui conditionne, par ses caractéristiques, la qualité des eaux en milieu urbain.

Les diverses investigations conduites sur ce bassin ont également permis d'évaluer la contribution des eaux usées, des eaux de ruissellement et des échanges avec le réseau aux flux de polluants générés par temps de pluie. Les bilans de masses réalisés entre l'entrée et la sortie du réseau ont souligné le rôle majeur des stocks constitués au sein du réseau lors d'événements pluvieux. Dans le cas des hydrocarbures, cette synthèse précise que l'érosion de la couche organique demeure une source considérable de polluants puisqu'elle génère respectivement entre 28 et 75 % (48 % en médiane sur les événements étudiés) et entre 39 et 75 % (55 % en médiane) des flux de HA et de HAP de temps de pluie.

Au regard de ces résultats, il paraissait nécessaire d'approfondir et de confirmer, pour d'autres échelles spatiales, les connaissances acquises sur la génération des polluants de temps de pluie et les processus de transfert dans le réseau d'assainissement. Dans ce but, le CEREVE en partenariat avec la ville de Paris, le Syndicat Interdépartemental de l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP) et l'Agence de l'Eau Seine - Normandie (AESN), a intégré le bassin du Marais dans une série de 6 bassins de taille croissante (de 42 à 2 580 ha). La phase 2 du programme OPUR (2001 - 2006), intitulée « Evolution spatiale des caractéristiques et des origines des polluants dans un réseau d'assainissement unitaire », vise aujourd'hui au moyen de ce dispositif expérimental à mieux cerner l'évolution des caractéristiques et des sources de polluants des RUTP entre l'amont et l'aval d'un grand bassin versant urbain. Plusieurs questions ont été précisément formulées :

•Les flux et la nature des hydrocarbures transitant par temps sec et par temps de pluie dans le réseau d'assainissement évoluent-ils en fonction de l'échelle spatiale ?

Les résultats obtenus à l'échelle du bassin du Marais mettent en exergue une évolution des caractéristiques de la pollution en hydrocarbures entre l'entrée et la sortie du réseau d'assainissement. Aujourd'hui, il est en effet important de s'interroger sur l'évolution de ces caractéristiques pour des durées de transfert plus longues et d'identifier si les flux et la nature des polluants se stabilisent à partir d'une certaine échelle spatiale.

•La contribution du réseau demeure-t-elle, quelle que soit l'échelle spatiale considérée, la source majeure des flux de polluants générés par temps de pluie ?

Les résultats obtenus sur le Marais en termes de contribution ne sont peut-être pas représentatifs des processus de transfert sur d'autres bassins versants. En effet, les conditions de transport solide défavorables sur ce bassin entraînent un encrassement particulièrement important du réseau. Cet encrassement pourrait être responsable de la contribution importante des échanges avec le réseau. Pour des bassins versants présentant des conditions de transport plus favorables, il convient donc d'étudier les processus de transfert, afin d'évaluer si la contribution des échanges avec le réseau demeure une source prépondérante des flux de polluants. L'étude des particules issues des échanges avec le réseau doit permettre par ailleurs d'identifier si la nature du dépôt érodé évolue en fonction de l'échelle spatiale.

•Quelle est la décantabilité des MES et des polluants particuliers des effluents unitaires de temps de pluie aux différentes échelles spatiales considérées ?

De nombreuses études effectuées sur les RUTP ont mis en évidence que les particules en suspension constituent le principal vecteur de pollution et recommandent, par conséquent, la décantation comme moyen efficace de traitement (Chebbo, 1992 ; Bertrand-Krajewski, 1994 ; Gromaire, 1998). Or pour concevoir, dimensionner et gérer les ouvrages de traitement par décantation, une bonne connaissance de la vitesse de sédimentation des MES et des polluants est nécessaire. Ces connaissances sont cependant très limitées et il convient à ce jour de mieux cerner les caractéristiques des particules transitant dans le réseau d'assainissement parisien à différentes échelles spatiales de façon à compléter les données disponibles sur la vitesse de sédimentation des MES (Phase 1 du programme OPUR) et à donner également les premiers éléments sur la distribution des polluants par classes de vitesses de chute.

PARTIE II : CONTEXTE EXPERIMENTAL

Regards de chaussées : Espagne



(<http://www.manhole-covers.net>)

« *L'important, c'est de savoir ce qu'il faut observer* »

- Edgar Allan Poe -
Ecrivain américain (1809 - 1849)

Partie II : Contexte expérimental

I	INTRODUCTION.....	80
II	LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE LA PHASE 2 DU PROGRAMME OPUR	81
II.1	Les bassins versants expérimentaux de la zone OPUR.....	81
II.1.1	Caractéristiques des bassins versants.....	81
II.1.2	Fonctionnement du réseau d'assainissement parisien.....	85
II.2	Equipements des sites et procédures d'échantillonnage	89
II.2.1	Equipements des points de mesure	89
II.2.2	Asservissement et constitution des échantillons moyens représentatifs	89
II.2.3	Couverture pluviométrique	90
II.3	Bilan sur le dispositif expérimental OPUR.....	91
III	PROTOCOLES ET METHODES ANALYTIQUES	92
III.1	Analyse des hydrocarbures.....	92
III.1.1	Extraction des hydrocarbures particulaires et dissous	92
III.1.2	Séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques	93
III.1.3	Analyse par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse	93
III.2	Protocole de fractionnement en différentes classes de vitesses de chute	96
III.2.1	Choix du protocole de fractionnement.....	96
III.2.2	Incertitudes de mesure des vitesses de chute par le protocole VICPOL.....	97

I INTRODUCTION

Ce travail de recherche vise non seulement à répondre aux diverses interrogations précédemment formulées, mais tente de délivrer une vision globale du comportement et du devenir des hydrocarbures au sein du réseau d'assainissement parisien par temps sec et par temps de pluie à différentes échelles spatiales.

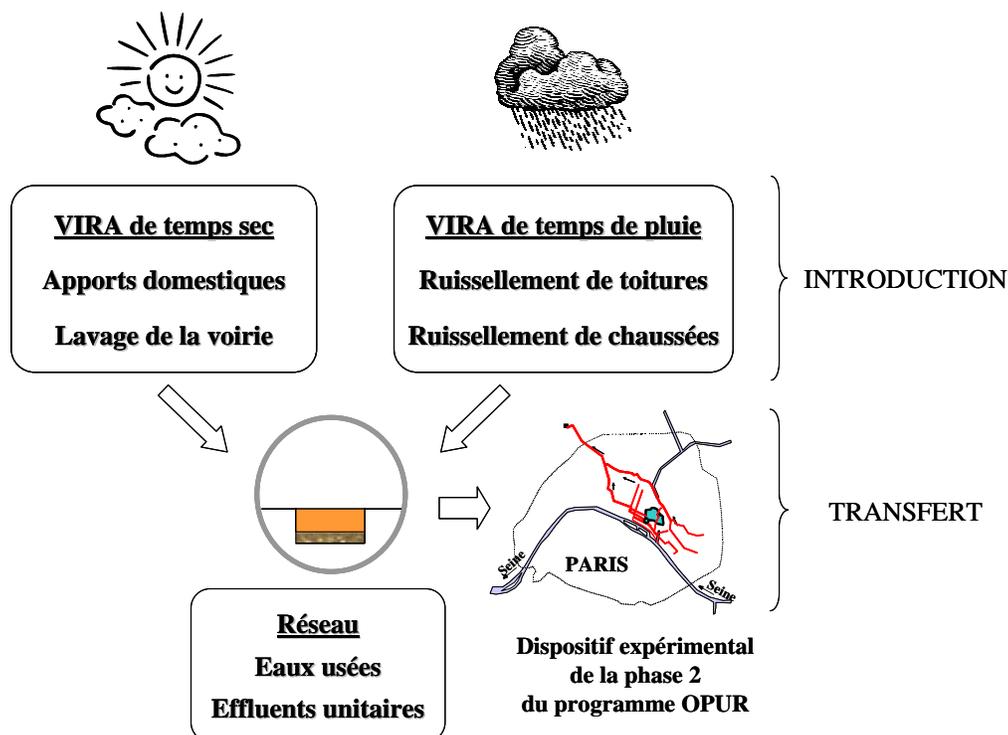


Figure II.1 : Introduction et transfert des hydrocarbures à différentes échelles spatiales dans le réseau d'assainissement unitaire parisien

Une partie de ces travaux s'est donc orientée vers l'étude de la pollution en hydrocarbures véhiculées par les VIRA de temps sec et de temps de pluie (Figure II.1). Le contexte expérimental de ces différentes investigations est précisé pour le temps sec dans la partie III (Introduction et transfert des hydrocarbures par temps sec) et par temps de pluie dans la partie IV (Introduction et transfert des hydrocarbures par temps de pluie).

Afin de mieux cerner l'évolution des caractéristiques et des sources de la pollution en hydrocarbures des eaux usées et des effluents unitaires de temps de pluie entre l'amont et l'aval d'un grand bassin versant¹ urbain, le dispositif expérimental de la phase 2 a été initié. Cette partie délivre les informations relatives à ce dispositif expérimental et s'attache également à décrire les protocoles expérimentaux et analytiques.

¹ Un bassin versant désigne un territoire de taille quelconque considéré au regard des phénomènes hydrologiques et tel que toute l'eau ruisselée sur sa surface s'écoule vers un point unique : l'exutoire du bassin versant (Chocat et Eurydice 92, 1997).

II LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE LA PHASE 2 DU PROGRAMME OPUR

II.1 Les bassins versants expérimentaux de la zone OPUR

Mounira Kafi-Benyahia dans le cadre de sa thèse a participé activement à la mise en place du dispositif expérimental de la phase 2 du programme OPUR. Elle s'est vu confier le choix des sites de mesure, l'installation des équipements et l'étude dans le détail du fonctionnement du réseau par temps sec et par temps de pluie (maillages, déversoirs d'orage, etc.). Toutes les informations nécessaires à la compréhension des flux polluants sont mentionnées dans le cadre de sa thèse, et sont donc ici brièvement condensées (Kafi-Benyahia, 2006).

II.1.1 Caractéristiques des bassins versants

➤ *Choix et délimitation des bassins*

La zone OPUR est constituée de six points de mesure, correspondant aux exutoires de six bassins versants de taille croissante, répartis le long de deux collecteurs majeurs du réseau d'assainissement unitaire parisien : Clichy et Coteaux (Figure II.2) :

- Les 3 points de mesure situés à l'amont du collecteur de Clichy correspondent respectivement aux exutoires des bassins versants du Marais (42 ha), de Sébastopol (112 ha) et de Quais (402 ha) (Figure II.2). Ces bassins versants sont parallèles.
- Un point de mesure est situé au centre du collecteur de Clichy, à l'amont immédiat de la jonction avec le collecteur des Coteaux. Il correspond à l'exutoire du bassin versant Clichy centre (Figure II.2, (4)) dont la superficie est de 942 ha.

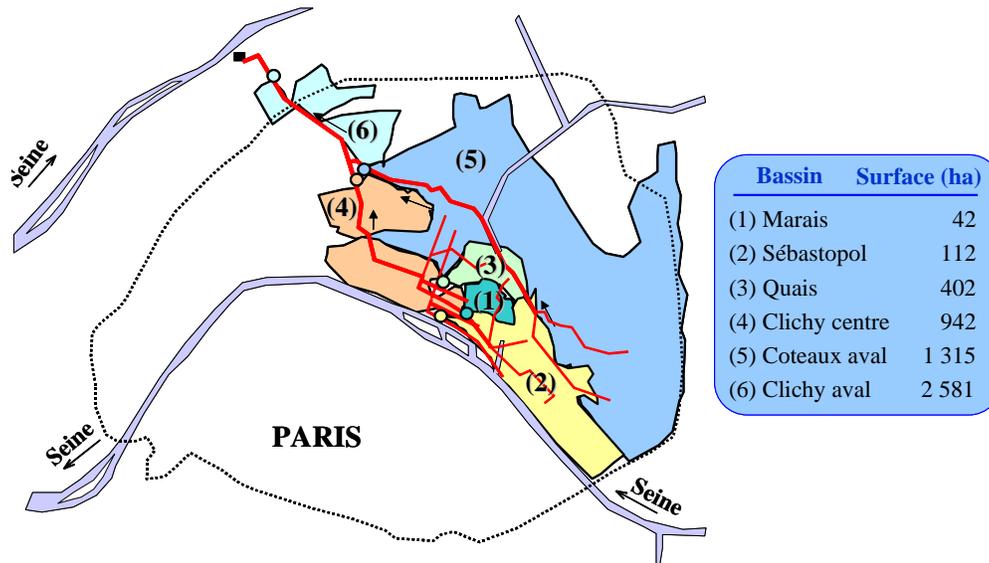


Figure II.2 : Délimitation des six bassins versants de la zone OPUR et localisation de leur exutoire

- Un autre point de mesure est placé à l'aval du collecteur des Coteaux, à l'amont immédiat de la jonction avec le collecteur de Clichy. Le bassin versant de Coteaux aval (5) est parallèle à Clichy centre (Figure II.2, (5)). Sa superficie est de 1 315 ha.
- Le dernier point de mesure est situé à l'aval du collecteur de Clichy. Ce bassin versant est nommé Clichy aval (2 581 ha). Les bassins versants Coteaux aval et Clichy centre sont emboîtés dans le bassin versant Clichy aval.

La délimitation des bassins versants de l'OPUR dont les six points de mesure retenus constituent les exutoires (Figure II.2) a été réalisée à partir du Système d'Information

Géographique (SIG) du réseau d'assainissement parisien (base TIGRE²) en considérant le sens d'écoulement des eaux, la pente du réseau d'assainissement et les habitations drainées par le réseau (branchements particuliers, connections industrielles, etc.).

➤ *Occupation des sols*

Les bassins versants sélectionnés sont relativement comparables en termes d'occupation des sols. La ventilation des différentes surfaces urbaines est indiquée pour chaque bassin versant dans le Tableau II.1. La catégorie « autre » regroupe toutes les surfaces en dehors des toitures et des chaussées. Elle correspond généralement aux cours, aux espaces verts, aux cimetières ou aux voies ferrées.

Tableau II.1 : Ventilation des surfaces urbaines de chaque bassin versant de l'observatoire

Bassin versant	Surface (%)			Surface totale	Cr	Surface active
	Toiture	Voirie	Autre			
Marais	56	24	20	42	0,71	30
Sébastopol	58	29	13	112	0,73	82
Quais	34	28	38	402	0,64	257
Clichy centre	45	28	27	942	0,68	641
Coteaux aval	41	28	31	1 315	0,67	881
Clichy aval	41	28	31	2 581	0,67	1 729

A l'exception du bassin versant de Quais qui se différencie par une surface de toitures moins importante (34 %), les toitures couvrent une superficie importante des bassins versants (de 41 à 58 %). Quel que soit le bassin versant considéré, les voiries représentent un pourcentage comparable de la superficie totale (de 24 à 29 %). Les chaussées à deux voies de circulation sont majoritaires (de 61 à 73 %). Les sites du Marais et de Sébastopol présentent une proportion importante de petites rues (respectivement 30 % et 20 %), comparativement aux autres sites (de 6 à 13 %). La proportion des surfaces « autres » est variable d'un bassin versant à un autre (de 13 à 38 %). Enfin, le bassin versant de Quais présente une proportion importante de voies ferrées (21 %) et d'espaces vert (6 %).

Les coefficients de ruissellement (Cr) ont été évalués à partir de la ventilation des surfaces et de leur coefficient respectif. Ces coefficients ont été calés selon les valeurs théoriques issues de la littérature (Cr toitures = 0,80, Cr voiries = 0,71 et Cr autres = 0,46) (Kafi-Benyahia, 2006). Le coefficient mentionné pour le Marais est celui cité par Gromaire (1998) au cours de la campagne de mesure 1996 - 1997. A partir des coefficients de ruissellement et de la surface totale, la surface active a été estimée (Tableau II.1).

➤ *Population résidente et notion d'équivalent habitant*

- Population résidente et emploi

Les bassins versants de la zone OPUR correspondent à des centres urbains denses puisque les densités de population varient de 200 hab.ha⁻¹ à 308 hab.ha⁻¹. L'utilisation de la population résidente pour normaliser la production journalière de chaque bassin versant est susceptible d'entraîner un biais dans l'estimation des flux de polluants. En effet, les flux migratoires de la population au sein de l'agglomération parisienne doivent être considérés afin d'estimer précisément la population réellement présente sur chaque bassin versant. Ces considérations nécessitent pour chaque bassin versant la distinction entre la population résidente non active, la population active et l'excédent d'emploi par rapport à la population résidente active (càd la population non résidente mais travaillant sur le bassin versant).

² Traitement Informatisé de la Gestion du Réseau des Egouts

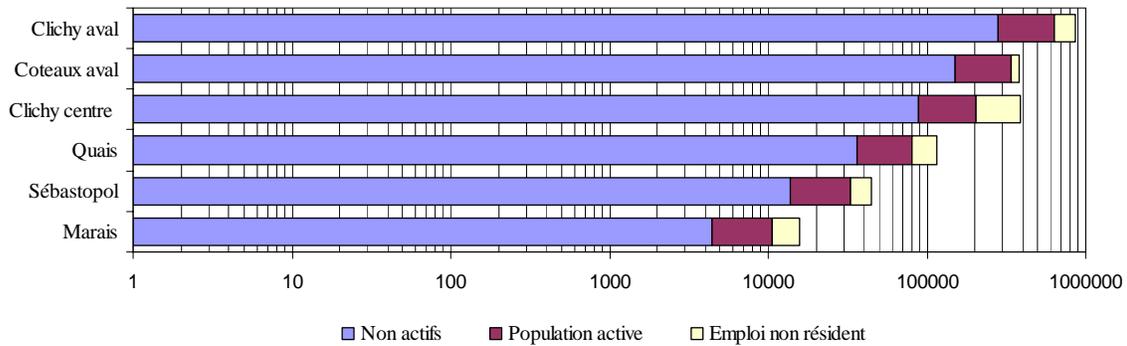


Figure II.3 : Répartition de la population pour chaque bassin versant (Kafi-Benyahia, 2006)

La Figure II.3 illustre parfaitement les flux migratoires de population au sein de l'agglomération parisienne. Selon le bassin considéré, la population réellement présente sur le bassin est de 11 à 32 % supérieure à la population résidente.

- La notion d'équivalent habitant

Afin de normaliser la production de chaque bassin versant, la notion d'équivalent habitant est nécessaire. Suite aux phénomènes de sédimentation et d'érosion en réseau d'assainissement, l'évaluation du nombre d'équivalent habitant, selon la définition établie par la directive cadre européenne du 21 mai 1991³, peut entraîner un biais dans l'estimation des flux de polluants par équivalent habitant. Compte tenu de sa répartition majoritairement dissoute (de l'ordre de 80 % selon Thoburn, 1984) et afin de s'affranchir des phénomènes potentiels en réseau, la concentration dissoute en azote Kjeldahl (NTK) apparaît un indicateur plus adapté pour estimer le nombre d'équivalent habitant (résidents, employés et visiteurs) présents sur le bassin versant. En effet, l'azote Kjeldahl (NTK) présent dans les eaux usées provient essentiellement des émissions physiologiques des usagers via les urines (11 g.j^{-1}), les matières fécales ($1,5 \text{ g.j}^{-1}$) et les eaux grises ($3,5 \text{ g.j}^{-1}$) (Vinneras, 2001). Selon la production journalière d'azote dissous, un équivalent homme d'azote (EHN) peut donc être fixé à $12 \text{ g.hab}^{-1}.\text{j}^{-1}$ de NTK dissous (Kafi-Benyahia, 2006).

Connaissant la masse d'azote rejetée quotidiennement, le nombre d'équivalent homme d'azote (EHN) a été calculé pour chaque bassin versant puis comparé à la population résidente et à la population totale (population résidente et population non résidente mais travaillant dans le bassin). Il a été considéré que la population non résidente travaillant sur le bassin versant demeure environ 10 heures par jour sur son lieu de travail.

³ Selon la directive européenne du 21 mai 1991 sur les eaux résiduaires urbaines, l'équivalent habitant, noté EH, correspond à une charge organique biodégradable ayant une demande biochimique en oxygène en 5 jours (DBO_5) de 60 gramme d' O_2 par jour (Chocat et Eurydice 92, 1997).

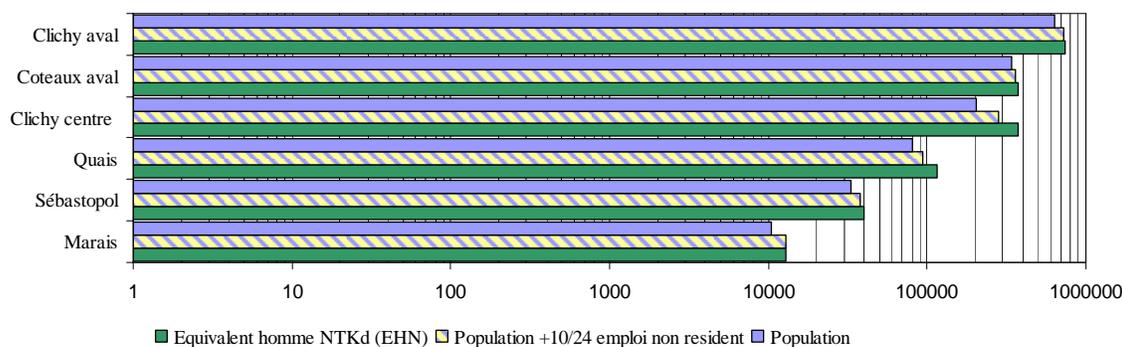


Figure II.4 : Evaluation du nombre d'équivalent homme azote pour chaque bassin (Kafi-Benyahia, 2006)

Comme l'illustre la Figure II.4, le nombre d'EHN est systématiquement supérieur à la population résidente. Cet écart varie de 10 à 42 % selon le bassin considéré. Comparé à la population totale, le nombre d'EHN est équivalent pour les bassins versants du Marais, de Coteaux aval et de Clichy aval, mais s'avère en revanche supérieur pour les autres bassins. Cet excédent de la population résulte de la prise en compte avec l'équivalent homme azote des touristes et des gens de passage.

➤ *Activités professionnelles*

Différentes activités professionnelles sont recensées au sein de la zone OPUR. Selon la base de données de l'APUR⁴ "Paris et ses quartiers", on trouve sur les bassins versants Marais et Sébastopol des commerces de textile et de cuir, des petites entreprises, des agences immobilières, des galeries d'art et un grand nombre de restaurants et de cafés. Par exemple, Gromaire (1998) comptabilise environ 170 établissements de ce type sur le bassin versant du Marais. Sur le bassin de Clichy centre, en plus des restaurants, cafés et grands magasins, une forte prédominance des bureaux (entreprises, agences immobilières, banques, etc.) est observée. Sur Quais et Coteaux, on trouve essentiellement des grands magasins, des bureaux et les gares ferroviaires de Bercy, du Nord et de l'Est.

Tableau II.2 : Activités professionnelles sur la zone OPUR payant des redevances à l'AESN

Bassin versant	Nombre	Type d'activité
Marais	-	Aucune activité professionnelle recensée par l'AESN
Sébastopol	12	Traitement de surface
Quais	7	Traitement de surface, établissement de soins, autres
Clichy centre	35	Traitement de surface, établissement de soins, grand magasin, garage, atelier
Coteaux aval	40	Traitement de surface, chimie et parachimie, atelier, laboratoire d'analyse, établissement de soins, autres
Clichy aval	83	Traitement de surface, chimie et parachimie, atelier, laboratoire d'analyse, établissement de soins, blanchisserie, grand magasin, autres

Les industries recensées par l'Agence de l'Eau Seine - Normandie (AESN), c'est-à-dire les activités professionnelles payant des redevances, sont fournies pour chaque bassin versant dans le Tableau II.2.

⁴ Atelier Parisien d'Urbanisme

II.1.2 Fonctionnement du réseau d'assainissement parisien

➤ *Bilan hydraulique par temps sec*

Le fonctionnement du réseau d'assainissement parisien a été diagnostiqué en 1990. Selon ce diagnostic, les débits des eaux usées domestiques (D) et industrielles (I), des eaux claires et des eaux d'exhaure⁵ ont été estimés (Tableau II.3).

Quel que soit le site considéré, les eaux usées contribuent majoritairement au débit total à l'exutoire (entre 57 et 74 %), tandis que les fuites des réseaux d'eau potable et d'eau non potable représentent entre 21 et 41 % du débit total transitant à l'exutoire par temps sec. En revanche, les eaux d'exhaure ne contribuent que faiblement au débit total (< 5 %). Selon les bilans entrées - sorties du réseau d'assainissement parisien réalisés par la Section d'assainissement de Paris (SAP), la moyenne des écarts mensuels donne chaque année 2,5 millions de m³ d'eaux parasites non recensées et 1,1 millions de m³ d'eaux d'exhaure (Bethouart, 2004). Ces apports ne représentent que 12 % des volumes sortants en 2004.

Tableau II.3 : Débits des eaux usées et des eaux parasites pour les six bassins versants OPUR

Débits (m ³ .j ⁻¹ .ha ⁻¹)	Eaux usées (D + I)	Fuites des réseaux d'eau potable et d'eau non potable	Eaux d'exhaure	Débit total de temps sec
Marais	106	29 + 29	0	164
Sébastopol	179	22 + 30	11	242
Quais	75	24 + 30	2	131
Clichy centre	114	26 + 31	4	175
Coteaux aval	121	18 + 32	4	175
Clichy aval	114	22 + 30	4	170

Le réseau d'assainissement de la zone OPUR contient plusieurs ouvrages de régulation (vannes de maillages, déversoirs d'orage, usines de pompage, siphons, etc.). Ces ouvrages assurent des connexions entre les bassins versants de la zone OPUR et les bassins avoisinants mais également entre chaque bassin versant de l'observatoire.

➤ *Maillages*

Les différentes connexions existantes au sein de la zone OPUR sont indiquées sur la Figure II.5. Chaque connexion est décrite en détails par Kafi-Benyahia (2006). Les volumes et les débits transitant via ces connexions, qu'il s'agisse d'apports à la zone OPUR ou de pertes, ont été également évalués (Tableau II.4). A l'exception du siphon Cuvier et de l'antenne de l'émissaire, les maillages sont inactifs en période de temps sec. Le siphon Cuvier dévie une partie des eaux usées de la rive gauche vers le collecteur de Quais tandis que l'antenne de l'émissaire déleste au contraire une partie des eaux usées transitant par le collecteur de Coteaux vers des bassins extérieurs.

⁵ Les eaux d'exhaure proviennent de l'épuisement d'une fouille, d'un chantier ou d'un ouvrage souterrain. En l'absence d'autre exutoire, les gestionnaires des réseaux sont souvent amenés à accepter les eaux d'exhaure dans leur réseau. Ces eaux peuvent également correspondre à des eaux de sources ou à des eaux souterraines (Chocat et Eurydice 92, 1997).

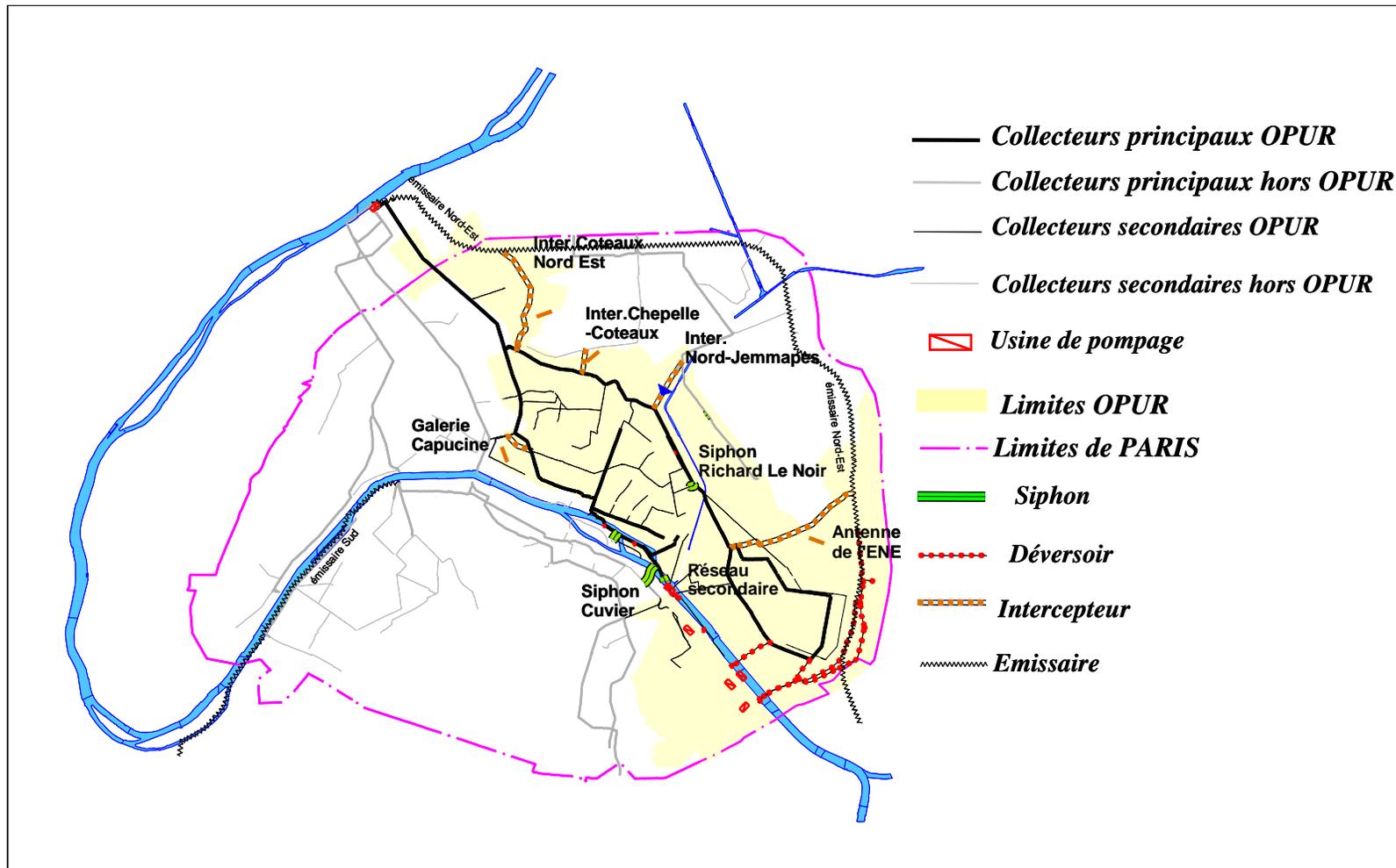


Figure II.5 : Maillages entre la zone OPUR et les bassins versants voisins et maillages internes à la zone d'étude

Tableau II.4 : Volumes et débits transitant via les différents maillages par temps sec et par temps de pluie (Kafi-Benyahia, 2006)

	Maillage	Sens d'écoulement	Q tps sec $m^3.s^{-1}$	V pluie de 1 mois (m^3)	Q pointe pluie ($m^3.s^{-1}$)		V pluie de 1 an (m^3)	Remarques
Apports ext. vers Clichy	Connexions Coteaux-Mazas	Coteaux vers Mazas	0	1 589	-		26 383	La gestion du bassin amont Coteaux va être revue au cours de l'année 2007
	Galerie Capucine	Asnières vers Clichy	0	7 427	1,7		25 218	Baies de déversement
	Intercepteur Clichy-Capucines	Asnières vers Clichy	0	0	0		0	Fermé au cours de la période d'étude
	Siphon Cuvier	De la rive gauche vers Quais puis Clichy	0,3 à 0,5		1 mois 0,5	1 an 0,8		Vanne amont et vanne aval
Pertes Coteaux vers ext.	Antenne de l'Emissaire	Tps sec: Coteaux vers Emissaire Grosses pluies (5-10 ans): Emissaire vers Coteaux	0,1 à 0,5	14 979	-2 à + 7 (*)		8 832	-
	Intercepteur Coteaux-Nord Est	Délestage Coteaux vers Nord Est	0	0	-0,5 à + 0,05		621	Baies de déversement
	Siphon Richard Le Noir	Délestage Coteaux vers Centre puis Sébastopol	0,4	-	0,7 0,8	1,00 3,8		Avant 2004 Après 2004
Apports vers Coteaux	Intercepteur Nord-Jemmapes	Délestage du collecteur Nord vers Coteaux	0	0	2,9		4 028	La gestion va être revue au cours de l'année 2007
	Intercepteur Chapelle-Coteaux	Délestage du collecteur de la Chapelle vers Coteaux par temps de pluie	0	0	0		0	Pas en service au cours de la période d'étude

(*) Les valeurs positives signifient des apports vers la zone OPUR, tandis que les valeurs négatives traduisent un délestage.

➤ *Déversoirs d'orage*

Les déversoirs d'orage (DO) sont uniquement activés lors d'événements pluvieux de forte intensité. Plusieurs déversoirs d'orage (DO) existent au sein de la zone OPUR. La plupart se trouve soit sur l'axe du collecteur de Clichy (Hôtel de Ville, St Paul, Mazas, Marine, Diderot, Traversière, Bercy et Chamonard) soit sur le collecteur des Coteaux (Vincennes - Charenton et Proudhon) (Figure II.6). Pour l'année 2004, les volumes rejetés en Seine par ces déversoirs représentaient environ 700 000 m³.

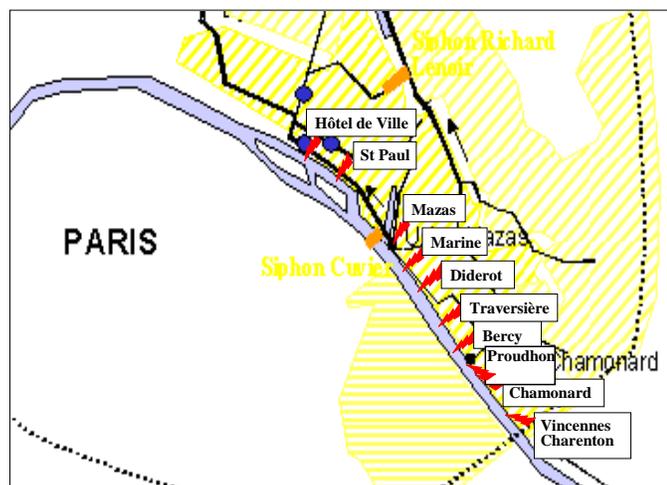


Figure II.6 : Localisation des déversoirs d'orage présents sur la zone OPUR

A l'échelle de l'événement pluvieux, les volumes déversés dans le milieu naturel sont relativement faibles. Selon le déversoir considéré et pour les événements pluvieux étudiés au cours de la seconde phase du programme OPUR, de 0,1 à 9 % en moyenne du volume total transitant à l'exutoire ont été rejetés en Seine (Tableau II.5).

Tableau II.5 : Proportion (%) du volume déversé en Seine par les déversoirs d'orage pour les événements pluvieux étudiés (Kafi-Benyahia, 2006)

% Volume	Quais	Clichy centre	Coteaux aval	Clichy aval
Min	-	0,01	3	1
Moy	0,1	1	9	4
Max	-	3	15	7

II.2 Equipements des sites et procédures d'échantillonnage

II.2.1 Equipements des points de mesure

Chaque point de mesure est équipé de deux préleveurs automatiques et d'un débitmètre, assurant la mesure des vitesses d'écoulement, des hauteurs d'eau et le calcul des débits en temps réel. Le Tableau II.6 récapitule les équipements en place sur chaque site. Le bassin du Marais est équipé d'un préleveur de 24 flacons de 3 litres et d'un monoflacon de 100 litres, tandis que les autres bassins versants sont munis de deux préleveurs de 24 flacons de 1 litre. Les préleveurs des sites Marais et Quais sont fixes et réfrigérés à 4°C. Ils sont alimentés en 220 V, contrairement aux autres préleveurs alimentés sur batteries.

Tableau II.6 : Equipements des différents points de mesure (Kafi-Benyahia, 2006)

	Préleveur automatique	Débitmètre	Mesure de la vitesse d'écoulement	Hauteur d'eau	Laps de temps
Marais	24 x 3 l + Monoflacon 100 l	Ultraflux	4 hauteurs de la section	1 capteur de pression (Endress & Hauser)	2 min
Sébastopol Quais Clichy centre Coteaux aval Clichy aval	2 préleveurs de 24 flacons x 1 l	CR2M Modèle SAB 600 ASN	3 hauteurs de la section	1 ou 2 capteurs de pression (DRUCK Modèle PTX 630)	3 à 6 min

Deux types de débitmètres ont été également utilisés (Tableau II.6). Pour les sites Quais, Clichy centre, Coteaux aval et Clichy aval, il s'agit des équipements permanents mis en place par la SAP dans le cadre de la surveillance et de la gestion automatisée du réseau d'assainissement. Pour le site du Marais, il s'agit du débitmètre Ultraflux mis en place dans le cadre de la phase 1 du programme OPUR (Génération et transport de la pollution des rejets urbains de temps de pluie en réseau d'assainissement unitaire).

II.2.2 Asservissement et constitution des échantillons moyens représentatifs

➤ *Mode d'asservissement*

Selon les équipements expérimentaux mis en place sur chaque site, à l'exception du bassin du Marais, le déclenchement et la fréquence des préleveurs n'ont pu être asservis au volume écoulé à l'exutoire. Un autre type d'asservissement a donc été proposé :

- ✓ Pour les campagnes de temps sec :
 - Le déclenchement des prélèvements a lieu à 08:00.
 - La fréquence de prélèvement est fixée à un pas de temps de 10 min, à raison de 6 échantillons par flacon.
- ✓ Pour les campagnes de temps de pluie :
 - Un événement pluvieux a été défini selon des critères à l'exutoire puisque le déclenchement et l'arrêt des préleveurs sont asservis à une hauteur d'eau. Ces seuils correspondent à la hauteur d'eau maximale de temps sec et sont réajustés en fonction des fluctuations des niveaux d'eau des journées précédant l'événement pluvieux étudié.
 - A l'exception des prélèvements sur le Marais, la fréquence de prélèvement a été fixée à un pas de temps de 3 min (Sébastopol et Quais) ou 5 min (Coteaux aval, Clichy centre et Clichy aval), à raison de 6 échantillons par flacon.

➤ *Constitution des échantillons moyens*

Un regroupement des flacons est réalisé pour obtenir les échantillons représentatifs désirés. Pour les événements pluvieux, un échantillon moyen représentatif de l'événement est constitué. Pour cela, le volume d'échantillon à prélever dans chaque flacon est pris proportionnellement au volume écoulé dans le collecteur au cours de l'événement, en tenant compte du volume total durant l'événement et du volume maximal prélevé dans chaque flacon.

Pour étudier les caractéristiques et la nature des polluants transitant par temps sec dans le réseau d'assainissement parisien, un échantillon moyen journalier et des échantillons horaires ont été considérés. L'échantillon moyen journalier a été constitué en tenant compte du volume total passé au cours de la journée et du volume maximal prélevé dans chaque flacon. Pour les échantillons horaires, 5 tranches horaires ont été définies selon l'activité journalière : matin (8h-11h), après-midi (11h-18h), soirée (18h-1h), début de nuit (1h-4h) et minima nocturne (4h-7h) (Tableau II.7).

Tableau II.7 : Plages horaires définies pour les pollutogrammes des différents bassins versants

Bassin versant	Plages horaires				
Marais	7h-11h	11h-18h	18h-1h	1h-4h	4h-7h
Sébastopol			18h-0h	0h-3h	3h-8h
Quais				0h-5h	5h-8h
Clichy centre	8h-11h	11h-18h			
Coteaux aval			18h-1h	1h-4h	4h-8h
Clichy aval					

II.2.3 Couverture pluviométrique

Pour chaque événement échantillonné, les caractéristiques de l'événement pluvieux correspondant ont été estimées selon les données pluviométriques. La couverture pluviométrique est assurée par un réseau de 14 pluviomètres (Figure II.7), assurant une bonne représentativité de la distribution spatiale des pluies sur l'agglomération parisienne.

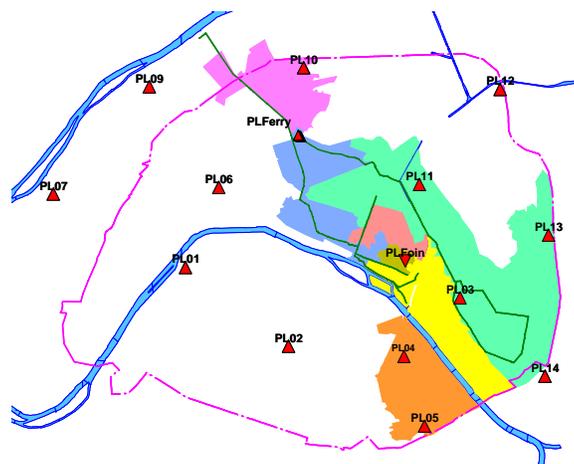


Figure II.7 : Pluviomètres installés sur l'agglomération parisienne

Cet événement peut correspondre à une pluie continue (la durée entre deux basculements d'augets est inférieure à 30 min) ou à une succession d'épisodes pluvieux (la durée entre deux basculements d'augets est supérieure à 30 min). Dans ce dernier cas, les caractéristiques pluviométriques de l'événement sont définies comme suit :

- H = hauteur totale de précipitation (en mm)
- D = durée totale des différents événements pluvieux

- $I_{\text{moy}} = \text{hauteur totale de précipitation} / \text{durée totale des différents événements pluvieux (mm.h}^{-1}\text{)}$

Afin de tenir compte de l'hétérogénéité spatiale des pluies, chaque bassin versant est subdivisé en sous-bassins, pour lesquels les données du pluviomètre le plus proche sont affectées. Les caractéristiques pluviométriques sont alors évaluées selon la distribution spatiale des sous-bassins au sein de chaque bassin versant (Kafi-Benyahia, 2006).

II.3 Bilan sur le dispositif expérimental OPUR

La mise en place du dispositif expérimental OPUR s'est avérée une tâche délicate compte tenu des nombreuses exigences préalablement définies (choix des bassins versants, installation des équipements, prélèvements des échantillons, etc.). La mise en place d'un tel dispositif nécessite parfois un compromis entre les consignes à respecter et les contraintes techniques. En dépit de ces compromis, les tests entrepris sur la représentativité des prélèvements par Kafi-Benyahia *et al.* (2004) ont démontré que les prélèvements réalisés au moyen des équipements expérimentaux sont représentatifs des effluents de temps sec ou de temps de pluie transitant à l'exutoire des bassins. Sous réserve d'un protocole analytique valide, la représentativité des prélèvements assure une quantification et une caractérisation fiables des flux d'hydrocarbures à l'exutoire des bassins étudiés. Dès lors, une base de données des flux polluants transitant dans le réseau d'assainissement à différentes échelles spatiales peut être constituée. Une telle base de données représente un outil inédit et extrêmement précieux pour améliorer les connaissances actuelles et développer des outils opérationnels d'aide à la gestion de la pollution des eaux urbaines.

III PROCOLES ET METHODES ANALYTIQUES

III.1 Analyse des hydrocarbures

Pour chaque échantillon, les hydrocarbures aliphatiques (*n*-alcanes compris entre *n*-C10 et *n*-C40, le pristane et le phytane) et les hydrocarbures aromatiques (16 HAP de la liste prioritaire de l'US-EPA) ont été analysés par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG-SM) dans les phases dissoutes et particulaires.

III.1.1 Extraction des hydrocarbures particulaires et dissous

Quel que soit le type d'échantillon (eaux usées, eaux unitaires, eaux de lavage de la voirie, apports domestiques, etc.), un volume suffisant d'échantillon ($V = 2$ l) est filtré en utilisant une succession de filtres de 2,7 (GF/F, Whatman) à $0,45 \mu\text{m}$ (Millipore) de porosité, préalablement grillés (450°C) ou extraits (sonication dans un bain de CH_2Cl_2). 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 aliphatiques et aromatiques sont ajoutés. Pour les HAP, $50 \mu\text{l}$ d'une solution de 5 deutériés à la concentration de $0,05 \text{ g.l}^{-1}$ sont utilisés : le naphthalène D8, l'acénaphène D10, le phénanthrène D10, le chrysène D12 et le pérylène D12. Pour les hydrocarbures aliphatiques, ont été utilisés $50 \mu\text{l}$ d'une solution de dodécane D26 à une concentration de 30 mg.l^{-1} et de tétracosane D50 et de Triacotane D62 à 75 mg.l^{-1} . La matière sèche est extraite par micro-ondes (Soxwave, Figure II.8) dans un mélange constitué de 35 ml de CH_2Cl_2 et 5 ml de CH_3OH . La fraction organique est récupérée puis 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 Gas). L'extrait sec est repris dans $500 \mu\text{l}$ de C_7H_{12} .

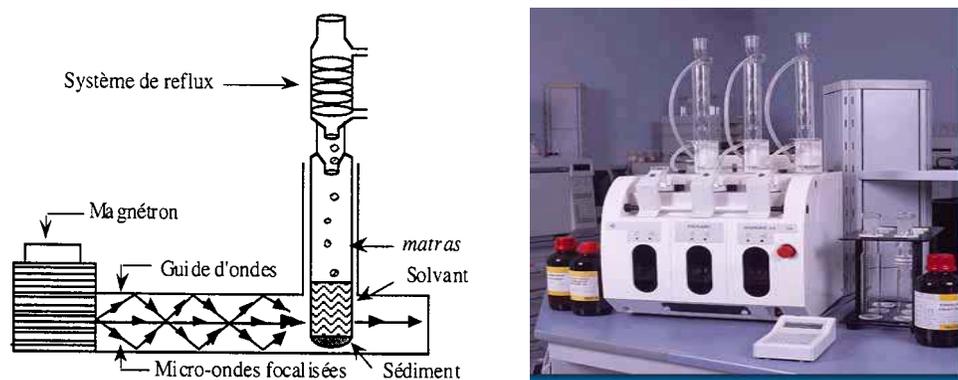


Figure II.8 : Extraction des hydrocarbures par micro-ondes (Soxwave)

Après addition des étalons internes deutériés (solutions et volumes identiques à ceux utilisés pour la phase particulaire), la phase dissoute est traitée par simple extraction liquide – liquide en ajoutant successivement 4 volume de 30 ml de CH_2Cl_2 . Après chaque ajout, la phase dissoute est agitée pendant 15 min au moyen d'une table d'agitation. Avant la dernière extraction, le pH est ajusté à 2 par ajout de H_2SO_4 . Les extraits sont ensuite combinés, séchés par ajout de CaCl_2 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 $500 \mu\text{l}$ de C_7H_{12} .

L'extraction des hydrocarbures particulaires et dissous a été validée par Gonzalez (2001) au cours de sa thèse. Les tests expérimentaux réalisés révèlent des rendements

d'extraction solide - liquide et liquide - liquide satisfaisants, quel que soit le composé considéré.

III.1.2 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). Après conditionnement de la colonne, les hydrocarbures aliphatiques sont élués avec 4 ml de C₇H₁₂ (F1) et les hydrocarbures aromatiques avec 8 ml d'un mélange C₇H₁₂ / CH₂Cl₂ (80/20, v/v) (F2). Les fractions F1 et F2 sont ensuite évaporées puis reprises dans un volume de 50 µl de C₇H₁₂ avant analyse.

III.1.3 Analyse par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse

➤ *Méthode analytique*

Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques sont quantifiés par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG-SM) sur un appareil GCD 1800 A (Hewlett Packard). La colonne utilisée est une colonne capillaire RTX-5 SilMS (60 m x 0,25 mm par 0,25 µm). Le gaz vecteur est de l'hélium (qualité 5.6, Linde Gas) à un débit de 1,5 ml.min⁻¹. L'injecteur est à 300°C et le volume injecté est de 1 µl. La température est programmée de 65°C à 140°C avec une rampe de température de 25°C.min⁻¹, puis de 140°C à 320°C à 5°C.min⁻¹. La température du détecteur est fixée à 280°C. La quantification des HAP est réalisée en mode SIM (Single Ion Monitoring) selon les ions m/z spécifiés dans le Tableau II.9. Ce mode permet de diminuer considérablement le bruit de fond et augmente par conséquent la sensibilité de l'appareil. Pour les HA, le mode de détection utilisé est le mode SCAN puisque ces composés présents à de fortes concentrations dans les eaux usées ou les eaux unitaires ne nécessitent pas une telle sensibilité. Cependant, les ions spécifiques des composés aliphatiques (m/z deutériés = 66 et m/z n-alcanes = 57) sont utilisés lors de la quantification.

➤ *Gammes d'étalonnage*

Cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Pour chaque composé analysé, des droites d'étalonnage ont été considérées. Ces droites sont mensuellement réalisées, ou dès qu'une modification de la chaîne chromatographique intervient (changement de filament, etc.). Pour les HAP, deux gammes d'étalonnage ont été constituées au moyen d'une solution commerciale RESTEK (SV MIX#5) (Tableau II.8). Les gammes d'étalonnage sont à la fois exprimées par rapport à la quantité injectée de HAP (ng), mais aussi par rapport à la concentration de l'échantillon (ng.l⁻¹), sachant que seulement 1 µl des 50 µl de l'échantillon final est injecté.

Tableau II.8 : Gammes basse et haute réalisées pour la quantification des HAP

Gamme basse HAP		Gamme haute HAP	
HAP (ng) (*)	HAP (ng.l ⁻¹)	HAP (ng)	HAP (ng.l ⁻¹)
0	0	5	250
0,05	2,5	10	500
0,1	5	20	1 000
0,25	12,5	40	2 000
0,5	25	70	3 500
1	50	100	5 000
2	100	150	7 500
3,5	175	200	10 000

(*) Il s'agit de la quantité de HAP injectée. Elle s'exprime en ng.

Pour chaque composé, les droites d'étalonnage ont été tracées suivant l'équation :

$$\log \frac{C_{HAP}}{C_{EI}} = a \cdot \log \frac{A_{HAP}}{A_{EI}} + b \quad \text{Équation 1}$$

Avec C_{HAP} et C_{EI} les concentrations en HAP et en étalons internes
 A_{HAP} et A_{EI} les aires des pics des HAP et des étalons internes

Les droites d'étalonnage du fluoranthène pour les gammes basse et haute sont illustrées à titre d'exemple sur la Figure II.9. Pour chaque composé, les droites d'étalonnage sont linéaires dans le domaine de concentration étudié et présentent des coefficients de détermination satisfaisant ($r^2 > 0,99$) (Tableau II.9).

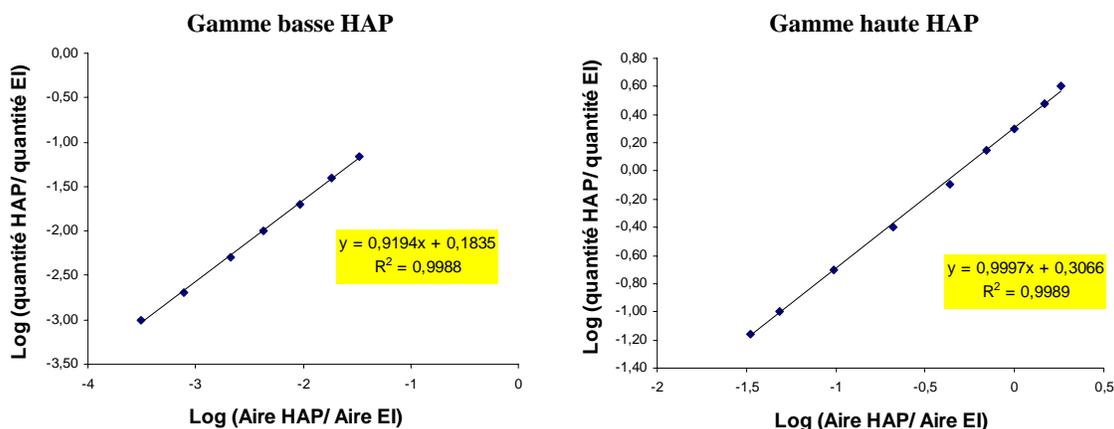


Figure II.9 : Droites d'étalonnage du fluoranthène (gamme basse et haute)

A partir des différentes droites d'étalonnage et selon la norme AFNOR XP T 90-210 de décembre 1999, les limites de détection et de quantification ont été évaluées. A l'image des gammes d'étalonnage, ces limites sont exprimées soit en quantité injectée de HAP (ng) soit directement en ng.l^{-1} , sachant que 1 μl des 50 μl de l'échantillon final est injecté.

Tableau II.9 : Ions spécifiques (m/z), limites de détection et de quantification et R^2 des droites d'étalonnage

Composés	Ion	LD (*)		LQ (**)		r^2	
		ng	ng.l^{-1}	ng	ng.l^{-1}	Haute	Basse
Naphtalène D8	136						
Naphtalène	128	0,07	4	0,22	11	0,958	0,988
Acénaphthylène	152	0,07	3	0,20	10	0,969	0,980
Acénaphthène D10	164						
Acénaphthène	153	0,06	3	0,09	5	0,999	0,999
Fluorène	166	0,08	4	0,25	12	0,996	0,987
Phénanthrène D10	188						
Phénanthrène	178	0,06	3	0,09	5	0,999	0,998
Anthracène	178	0,06	3	0,10	5	0,999	0,998
Fluoranthène	202	0,07	4	0,18	9	0,997	0,997
Pyrène	202	0,08	4	0,21	10	0,997	0,995
Benzo(a)anthracène	228	0,08	4	0,13	7	0,995	0,994
Chrysène D12	240						
Chrysène	228	0,07	3	0,10	5	1,000	0,997
Benzo(b)fluoranthène	252	0,08	4	0,19	9	1,000	1,000
Benzo(k)fluoranthène	252	0,08	4	0,18	9	0,999	0,999
Benzo(a)pyrène	252	0,10	5	0,20	10	0,999	1,000
Pérylène D12	264						
Indéno(123)pyrène	276	0,07	3	0,12	6	0,998	0,999
Dibenzo(ah)anthracène	278	0,07	4	0,16	8	1,000	0,992
Benzo(ghi)pérylène	276	0,07	4	0,16	8	0,999	0,996

(*) LD = limite de détection, (**) LQ = limite de quantification

Cas des hydrocarbures aliphatiques

Pour la quantification des hydrocarbures aliphatiques, une seule gamme d'étalonnage a été considérée (Tableau II.10). Comme pour les HAP, cette gamme est reproduite chaque mois ou dès qu'une modification de la chaîne chromatographique intervient. Cette dernière a été préparée au moyen d'une solution commerciale Restek Florida TRPH. A l'instar des HAP, les gammes d'étalonnage sont à la fois exprimées par rapport à la quantité injectée de HA (ng), mais aussi par rapport à la concentration de l'échantillon (ng.l^{-1}).

Tableau II.10 : Gamme réalisée pour la quantification des HA

HA (ng) (*)	HA ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	HA (ng)	HA ($\mu\text{g.l}^{-1}$)
0	0	100	5
5	0,25	200	10
10	0,5	300	15
20	1	400	20
50	2,5		

(*) La quantité de HA correspond à la quantité de HA injectée.

Les droites d'étalonnage ont été tracées pour chaque composé en considérant le rapport entre la quantité de HA injectée et la quantité d'étalon interne (quantité HA / quantité EI), et le rapport des aires entre le HA et l'étalon interne de référence (Aire HA / Aire EI). Le dodécane D26 est l'étalon de référence pour les *n*-alcane de C10 à C20, le tétracosane D50 pour les *n*-alcane compris entre C21 et C29, tandis que le triacontane D62 est utilisé comme référence pour les composés entre C30 et C40. A l'instar des HAP, les droites d'étalonnage sont linéaires dans le domaine de concentration étudié et présentent des coefficients de détermination satisfaisants ($r^2 > 0,99$) (Tableau II.11). A partir des différentes droites d'étalonnage réalisées et selon la norme AFNOR XP T 90-210 de décembre 1999, les limites de détection et de quantification ont été évaluées.

Tableau II.11 : Limites de détection et de quantification des HA et linéarité des droites d'étalonnage

HA	LD (*)		LQ (**)		r^2
	ng	ng.l^{-1}	ng	ng.l^{-1}	
C10	0,04	2,13	0,16	8,01	0,992
C12	0,09	4,46	0,23	11,66	0,992
C14	0,04	2,13	0,15	7,61	0,997
C16	0,05	2,29	0,12	5,99	0,998
C18	0,03	1,74	0,11	5,41	0,998
C20	0,02	0,84	0,08	3,95	0,994
C22	0,02	1,20	0,12	6,19	0,997
C24	0,06	3,20	0,18	8,97	0,992
C26	0,02	1,03	0,07	3,67	0,993
C28	0,02	1,13	0,08	4,11	0,996
C30	0,02	0,85	0,08	3,76	0,997
C32	0,03	1,62	0,12	5,82	0,992
C34	0,03	1,35	0,09	4,67	0,994
C36	0,02	1,12	0,07	3,40	0,997
C38	0,04	1,84	0,10	5,16	0,991
C40	0,06	3,02	0,16	7,99	0,976

(*) LD = limite de détection, (**) LQ = limite de quantification

III.2 Protocole de fractionnement en différentes classes de vitesses de chute

III.2.1 Choix du protocole de fractionnement

Le protocole VICPOL a été sélectionné pour étudier la répartition des hydrocarbures par classes de vitesses de chute. Ce dispositif expérimental permet en effet de travailler avec des volumes importants (de l'ordre de 750 ml pour chaque colonne de décantation) et d'obtenir ainsi une masse suffisante de particules pour l'analyse des micropolluants (de 100 à 500 mg).

Le fractionnement VICPOL est basé sur le principe de la suspension homogène et ne requiert aucun prétraitement de l'échantillon (Gromaire *et al.*, 2003). Comme l'illustre la Figure II.10, VICPOL met en œuvre 5 colonnes de décantation, correspondant respectivement au temps de décantation 8 min, 22 min, 1 h, 4 h et > 16 h. Les caractéristiques de ces colonnes sont indiquées dans le Tableau II.12. Le pourcentage de particules ayant une vitesse de chute inférieure à V_s est donné directement par $F(V_s) = 100 \times C_i / C_{0i}$, avec C_i la concentration de polluants dans la colonne i après le temps t_i de décantation et C_{0i} la concentration initiale de polluants dans la colonne i au temps t_0 .

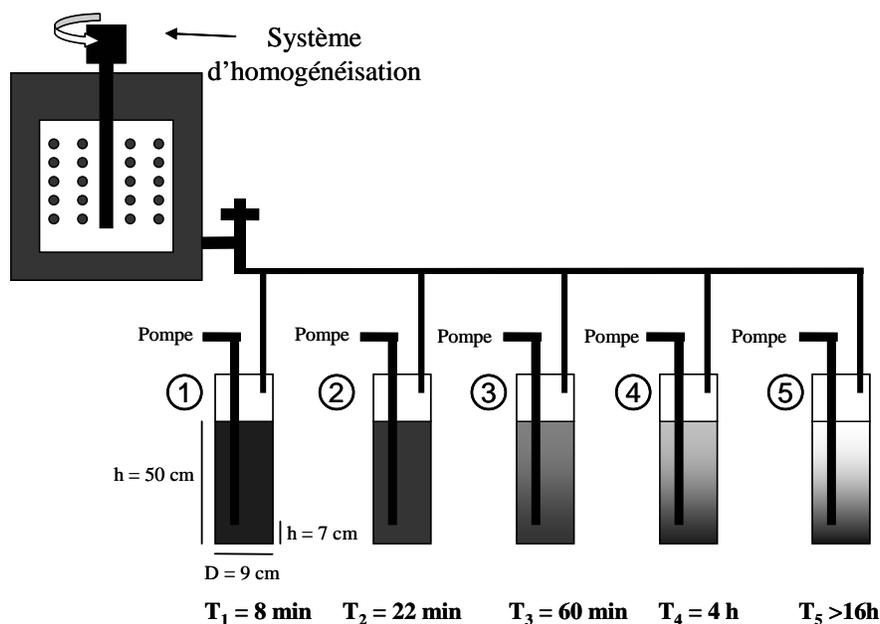


Figure II.10 : Principe de fonctionnement du protocole VICPOL

Tableau II.12 : Caractéristiques du protocole VICPOL

Colonne	Initial	1	2	3	4 ^(*)	5 ^(*)
Temps de décantation	-	8 min	22 min	60 min	4 h	>16 h
V_s médiane (mm.s^{-1})	-	0,792	0,288	0,106	0,026	0,004
Volume introduit (l)	25	3,1	3,1	3,1	3,1*2	3,1*2
Volume prélevé (l)	2	0,75	0,75	0,75	0,75*2	0,75*2

(*) Les colonnes 4 et 5 ont été dupliquées

Pour l'étude de la distribution des hydrocarbures par classes de vitesses de chute, les colonnes 4 et 5, pour lesquelles les masses de MES collectées n'excèdent pas 30 et 60 mg (Kafi-Benyahia, 2006 ; Bhourri 2003), ont été dupliquées afin d'obtenir une masse suffisante à l'analyse des HAP. Ces légères modifications n'affectent pas le protocole opératoire.

III.2.2 Incertitudes de mesure des vitesses de chute par le protocole VICPOL

La répétabilité du protocole VICPOL a été évaluée par Kafi-Benyahia (2006) pour des effluents unitaires de temps de pluie et pour les trois temps de décantation suivants : 8 min, 22 min et 4 h. Pour chaque temps de décantation, dix répliques ont été réalisées en parallèle. Le Tableau II.13 présente les résultats obtenus. Sont précisés dans ce tableau le Cv % ($Cv \% = \sigma/m$) et l'incertitude de mesure à un intervalle de confiance de 95 % (EI95). Cette incertitude a été évaluée selon la formule suivante :

$$EI95 (\%) = (t_{n-1} \times \sigma / (n)^{0.5}) \times 100/m$$

Avec t_{n-1} = t de Student au degré de liberté n-1 à un intervalle de confiance de 95 % ($t_{n-1} = 2,26$)
 σ = écart-type sur la moyenne
 n = nombre de répliques (n = 10)
 m = moyenne de l'échantillon

Pour un nombre suffisant de répliques (n = 10), les incertitudes de mesure à un intervalle de confiance de 95 % sont relativement faibles. Ces dernières ont été respectivement estimées à 14, 8 et 9 % pour des vitesses de chute de 0,834, 0,299 et 0,028 mm.s⁻¹.

Tableau II.13 : Evaluation des incertitudes sur la mesure des vitesses de chute des MES des eaux unitaires selon le protocole VICPOL (Kafi-Benyahia, 2006 et Bhourri, 2003)

Kafi-Benyahia (2006) (n = 10)			Bhourri (2003) (n = 4)		
Vs (mm.s ⁻¹)	Cv (%)	EI95	Vs (mm.s ⁻¹)	Cv (%)	EI95
0,834	6 %	± 14 %	0,148	4 %	± 13 %
0,299	4 %	± 8 %	0,028	6 %	± 20 %
0,028	4 %	± 9 %	0,005	9 %	± 29 %

Les tests menés sur le protocole VICPOL révèlent une bonne répétabilité de la mesure des vitesses de chute des MES des eaux unitaires.

PARTIE III : INTRODUCTION ET TRANSFERT DES HYDROCARBURES PAR TEMPS SEC

Regards de chaussées : Brésil



(<http://www.manhole-covers.net>)

*« La science a-t-elle promis le bonheur ? Je ne le crois pas. Elle a promis la vérité,
et la question est de savoir si l'on fera jamais du bonheur avec de la vérité »*

*- Emile Zola -
Ecrivain français (1840 - 1902)*

Partie III : Introduction et transfert des hydrocarbures par temps sec

I	INTRODCUTION.....	102
II	ETUDE DES VIRA DE TEMPS DE SEC	103
	II.1 Les apports domestiques	103
	Article 2 : Contribution of domestic effluents to hydrocarbon levels of dry weather flows in combined sewers. <u>J. Gasperi</u> , V. Rocher, S. Azimi, S. Garnaud, G. Varrault, R. Moilleron, G. Chebbo. <i>Urban Water 2006</i> , 3 (4): 225-233.	
	II.2 Les eaux de lavage de la voirie	114
	Article 3 : Hydrocarbon loads from street cleaning practices: comparison with dry and wet weather flows in a Parisian combined sewer system. <u>J. Gasperi</u> , V. Rocher, R. Moilleron, G. Chebbo. <i>Polycyclic Aromatic Compounds 2005</i> , 25 (2): 169-181.	
	II.3 Conclusions sur les VIRA de temps sec.....	124
III	VARIABILITE SPATIALE DES HYDROCARBURES TRANSITANT PAR TEMPS SEC DANS LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT PARISIEN	125
	III.1 Etude de la variabilité spatiale de l'ensemble des paramètres polluants étudiés ..	125
	Article 4 : Variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps sec dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. <u>J. Gasperi</u> , M. Kafi-Benyahia, C. Lorgeoux, R. Moilleron, M. C. Gromaire, G. Chebbo. <i>Techniques Sciences et Méthodes 2006</i> , numéro spécial OPUR. Sous presse.	
	III.2 Conclusions relatives à la variabilité spatiale des hydrocarbures	137
	III.3 Etude des distributions aliphatiques et aromatiques	142
IV	CONCLUSIONS SUR L'INTRODUCTION ET LE TRANSFERT DES HYDROCARBURES PAR TEMPS SEC DANS LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT PARISIEN.....	152

I INTRODUCTION

L'objectif de cette partie est de mieux cerner l'introduction et le transfert des hydrocarbures par temps sec dans le réseau d'assainissement parisien. Dans ce but, les Voies d'Introduction dans le Réseau d'Assainissement (VIRA) de temps sec, à savoir les apports domestiques et les eaux de lavage de la voirie, et les eaux usées de temps sec à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR ont été étudiées. La Figure III.1 schématise les principales étapes de ce travail.

Les deux premières étapes de ce travail sont consacrées à l'étude des VIRA de temps sec. Tout d'abord, les apports domestiques ont été étudiés en collaboration avec la Section de l'Assainissement de Paris (SAP). Cette étude s'est intéressée à la pollution en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques véhiculée par les effluents domestiques stricts et les effluents domestiques plus ou moins contaminés par des activités de restauration et de garage. Puis, les eaux de lavage de la voirie ont été considérées. Les expérimentations visant à caractériser qualitativement et quantitativement la pollution injectée dans le réseau d'assainissement via les eaux de lavage de la voirie, ont été réalisées en collaboration avec le Service Technique de la Propreté de la Ville de Paris. Des campagnes de prélèvements ont été effectuées dans le quartier du Marais et dans le 13^{ème} arrondissement de Paris (autour de la place d'Italie).

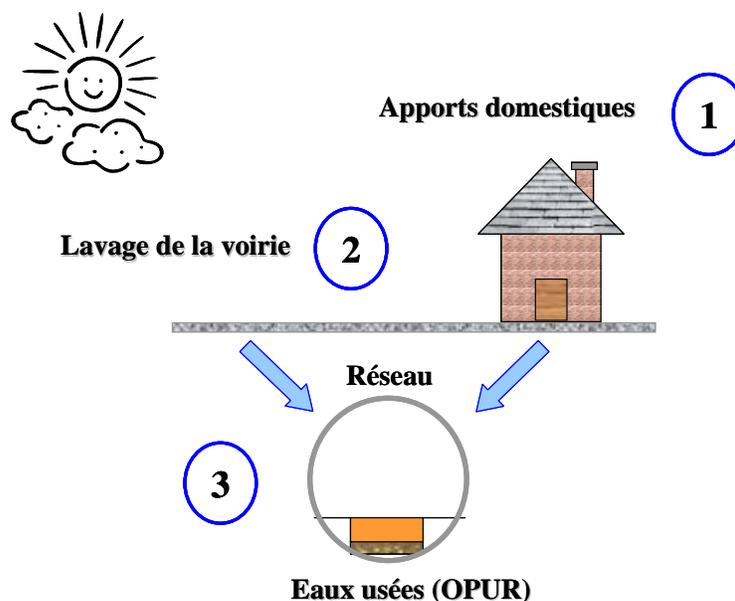


Figure III.1 : Introduction et transfert des hydrocarbures par temps sec

La dernière étape de cette partie se concentre sur les eaux usées de temps sec, collectées au moyen des équipements expérimentaux mis en place aux exutoires des six bassins versants de l'observatoire. Elle poursuit plusieurs objectifs.

- Le premier objectif est de caractériser pour les différentes échelles spatiales considérées (de 42 à 2 580 ha) les eaux usées de temps sec. Cette caractérisation doit permettre de définir **si les caractéristiques et la nature des hydrocarbures transitant par temps sec évoluent entre l'amont et l'aval d'un grand bassin versant.**
- Le second objectif s'attache aux distributions en HA et en HAP afin de déterminer d'une part **l'origine de la contamination** et d'autre part, **d'améliorer les connaissances sur le transfert des hydrocarbures par temps sec.**

II ETUDE DES VIRA DE TEMPS DE SEC

II.1 Les apports domestiques

Peu d'études sont disponibles sur les niveaux de contamination en hydrocarbures des eaux usées domestiques en sortie d'habitation. Ces données s'avèrent cependant indispensables pour mieux comprendre les concentrations en hydrocarbures des eaux usées et évaluer la contribution de ces apports à la pollution des eaux usées. Les rares études se contredisent sur le rôle joué par ces effluents dans la contamination des eaux usées. Selon Hoffman et Quinn (1984), les apports liés aux usages domestiques sont particulièrement faibles et ne peuvent contribuer à la pollution en hydrocarbures des eaux usées. Mattson *et al.* (1991) révèlent au contraire que les apports domestiques contribuent significativement à la pollution en HAP des eaux usées. Selon les auteurs, les apports domestiques seraient responsables de 50 à 60 % de la charge en P et en Pyr des eaux usées.

Etant donné ces contradictions et le manque crucial d'informations sur la qualité de ces effluents, une étude sur les apports domestiques a été initiée en collaboration avec la Section de l'Assainissement de Paris (SAP). Cette étude s'est intéressée à la pollution en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques véhiculée par les effluents domestiques stricts et les effluents domestiques plus ou moins contaminés par des activités de restauration et de garage¹. Ces effluents ont été sélectionnés pour plusieurs raisons. D'une part, les volumes générés par les activités domestiques et de restauration (209 l.hab⁻¹.j⁻¹, Gromaire, 1998) contribuent majoritairement au volume total d'eaux usées. A l'échelle du bassin versant du Marais, ces apports représentent de 45 à 75 % du volume total transitant à l'exutoire (Gromaire, 1998). D'autre part, les activités mécaniques sont généralement considérées comme une source importante d'hydrocarbures.

La pollution en hydrocarbures véhiculée par les apports domestiques a été caractérisée d'un point de vue quantitatif et qualitatif. La première partie de ce travail apporte des informations sur les niveaux de contamination en hydrocarbures des différents types d'effluents et estime, à l'échelle du bassin versant du Marais (4^{ème} arrondissement de Paris, 42 ha), les flux en hydrocarbures introduits dans le réseau d'assainissement via les effluents domestiques. La seconde partie est consacrée à l'étude qualitative de la pollution en hydrocarbures des différents effluents considérés. La caractérisation des distributions en hydrocarbures, aussi appelées « signatures hydrocarbures », permet d'identifier l'origine des polluants présents dans les effluents. Les principaux résultats obtenus sont présentés dans l'article suivant :

Article 2 : Contribution of domestic effluents to hydrocarbon levels of dry weather flows in combined sewers. J. Gasperi, V. Rocher, S. Azimi, S. Garnaud, G. Varrault, R. Moilleron, G. Chebbo. *Urban Water* 2006, 3 (4): 225-233.

¹ De manière générale, les effluents issus d'activité de restauration, de garage ou de toute autre activité artisanale ou industrielle sont qualifiés « d'eaux usées non domestiques ».

Contribution of domestic effluents to hydrocarbon levels of dry weather flow in combined sewers

Johnny Gasperi¹, Vincent Rocher², Sam Azimi¹, Stéphane Garnaud³, Gilles Varrault¹,
Régis Moilleron¹, Ghassan Chebbo^{4,5}

1. *Cereve, Faculté des Sciences et de Technologie, Université Paris XII - Val de Marne
61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France.*
2. *SIAAP, Direction de la Recherche et du Développement,
82 avenue Kléber, 92700 Colombes, France.*
3. *Mairie de Paris, Direction de la Protection de l'Environnement,
Section de l'Assainissement, 17 rue Delesseux, 75019 Paris, France.*
4. *Cereve, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Cité Descartes
6 - 8 Avenue Blaise Pascal, 77455 Marne La Vallée Cedex 2, France.*
5. *Faculté de Génie, Université Libanaise, Campus universitaire Al Hadath, Liban.*

Abstract

Nowadays, the importance of hydrocarbon contamination of the sewer network has been reported by many authors. Most of the studies are focused on the introduction of such pollutants into combined sewers by street and roof stormwater, but few studies evaluate the contribution of domestic inputs to the hydrocarbon pollution. As a consequence, this work, carried out on the framework of the OPUR (Observatory of Urban Pollutants) research program, assesses the aliphatic (AH) and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations of domestic effluents (DE) and evaluates the role played by such effluents on the hydrocarbon levels of dry weather flow (DWF) in combined sewers. Results show hydrocarbon concentrations in the 200 - 300 $\mu\text{g.l}^{-1}$, 300 - 1 000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ and 0.9 - 1.4 $\mu\text{g.l}^{-1}$ ranges for AHs, UCM, and the 16 PAHs of the US-EPA, respectively. The assessment of hydrocarbon fluxes conveyed by domestic effluents on the scale of the "Le Marais" experimental urban catchment (42 ha, centre of Paris) reveals the predominant contribution of domestic inputs to the DWF pollution and highlights the unsuspected role of households.

Keywords

Combined sewer, domestic wastewaters, dry weather flow, fingerprints, *n*-alkanes, PAHs

I. Introduction

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are widespread contaminants throughout the environment. Numerous contaminations have been identified, including contributions from a variety of industrial processes, as well as from road traffic. Such pollutants could be easily introduced into combined sewers by the different Entry Pathways in Combined Sewers (EPCSs). Nowadays, the importance of PAH contamination of municipal sewer system has been reported by many authors (Pham et Proulx, 1997; Blanchard *et al.*, 2001; Włodarczyk-Makula, 2005), but a few studies provide information about the introduction and transfer of such pollutants in combined sewer systems. Thus, the OPUR (Observatory of Urban Pollutants) research program was undertaken, in 2001 by the CEREVE (Water, City, Environment Education and Research Centre) in order to study the introduction and transfer of pollutants in combined sewers. Therefore, hydrocarbon pollution conveyed by the different urban surface runoffs as well as the pollutant load associated with dry and wet weather flows were investigated (Figure 1) (Gonzalez *et al.*, 2000; Rocher *et al.*, 2003; Rocher *et al.*, 2004a, b and c, Azimi *et al.*, 2005; Gasperi *et al.*, 2005a, b and c).

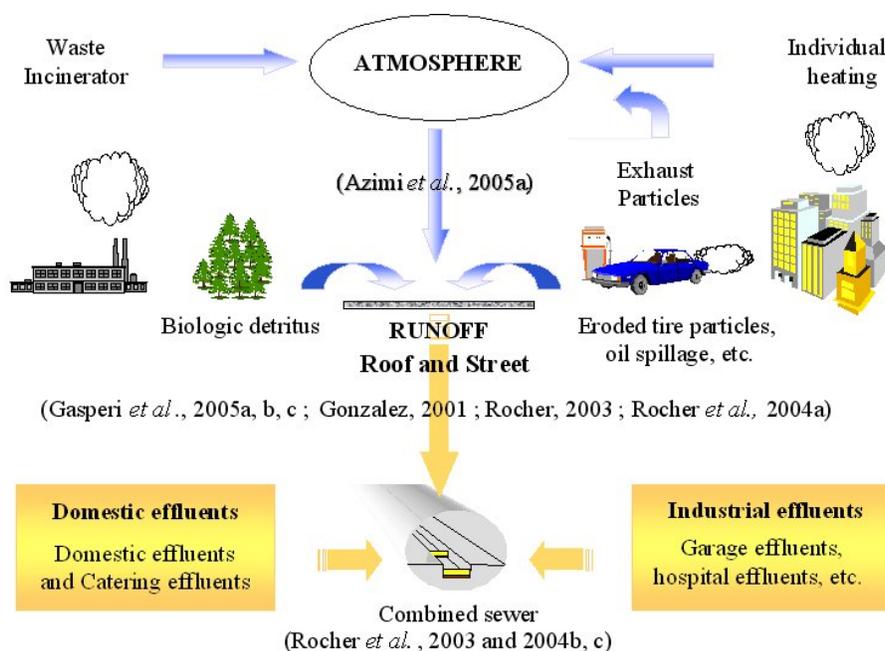


Figure 1: Studies, carried out on the “Le Marais” catchment focused on the hydrocarbon pollution conveyed by EPCSs

This work, which completes previous studies carried out on the “Le Marais” catchment, is focused on an important EPCS: the domestic effluents (DE). This study aims at investigating the aliphatic and aromatic hydrocarbon levels of three types of domestic effluents: 1) purely domestic effluents (DE₁), 2) domestic effluents mixed with effluents from catering activity (DE₂) and 3) domestic effluents mixed with effluents from garage activity (DE₃). These samples were considered since domestic and catering effluents represent on the scale of Paris city a large part of the dry weather flow (Gromaire, 1998), while garage activities are expected to be an important source of hydrocarbons deriving from oil, grease and fuel (Colombo *et al.*, 1989; Khalili, 1995; Zeng et Vista, 1997). This work firstly evaluates the hydrocarbon concentrations in DE and assesses the hydrocarbon fluxes introduced by DE on the scale of the “Le Marais” experimental urban catchment (42 ha). The comparison of these hydrocarbon fluxes to those previously reported by Gasperi *et al.* (2005a, b and c) for EPCS and dry weather flow (DWF) is then discussed. Secondly, it aims at characterizing the hydrocarbon fingerprints of the different types of effluents in order to discriminate between the distinguishable origins of hydrocarbons.

II. Materials and methods

II.1. The “Le Marais” catchment

This research was performed on the “Le Marais” experimental urban catchment (Figure 2). This site, located in central Paris, covers an area of 42 ha in an old residential district, with many small shops, offices and very little industrial activities. It is densely populated (295 inhab.ha⁻¹) and members about 170 restaurants. The “Le Marais” sewer network is combined (7.6 km), ramified and completely man entry.

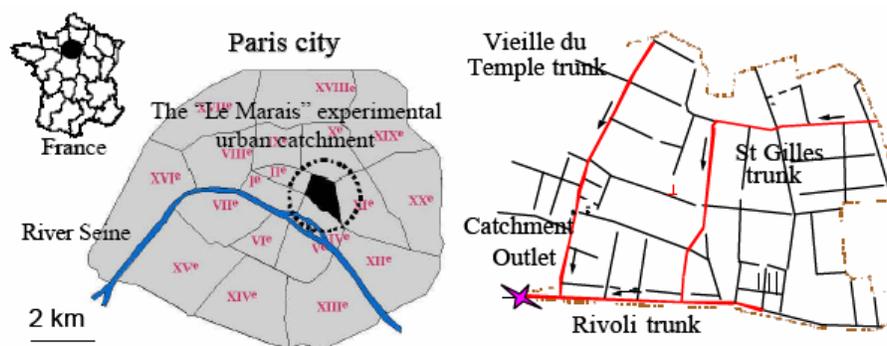


Figure 2: The “Le Marais” urban catchment and description of its sewer network

II.2. Sampling procedure

Sampling campaigns were performed in collaboration with the municipality of Paris (Section de l’Assainissement de Paris). Domestic effluents were collected at the outlet of the building drains before connection to the wastewater sewer network. In Paris, the grey- and black waters are not separated.

Table 1: Sampling sites and measurement

Sample	n	Abb.	Characteristic	Equipment	Measurement
Domestic effluents	5	DE ₁	Household	Automatic samplers	Average concentrations (24h)
Domestic effluents mixed with catering effluents	6	DE ₂	Household and catering	Automatic samplers	Average concentrations (24h)
Domestic effluents mixed with garage effluents	5	DE ₃	Household and garage	Automatic samplers	Average concentrations (24h)
Dry weather flow (*)	5	DWF	About 12 000 inhab(**)	Flow meter and automatic samplers	Average concentrations (24h)

(*) Gasperi *et al.* (2005c), (**) Gromaire (1998)

The sampling site characteristics and the description of measurement are reported in Table 1. Samples were taken using automatic vacuumetric samplers (Vigilant 24), collecting 125 ml at an interval of 15 min. Average concentrations on 24 h were considered. The dry weather flow, generated over the whole catchment area and transported in the combined sewer, was monitored at the outlet of the catchment area, using a UF2100CO/Ultraflux flowmeter, coupled with both water level and velocity sensors. Samples were also taken using automatic vacuumetric samplers, at an interval of 6 min (Gromaire *et al.*, 2001) and 24 h average samples were considered. Five sampling campaigns were carried out between April and July 2004.

II.3. Analytical procedure

All samples were analyzed for *n*-alkanes (*n*-C10 to *n*-C33), two isoprenoids (Pristane and Phytane) and 16 PAHs selected from the priority list of the US - Environmental Protection Agency (US-EPA) for both the dissolved and particulate phases. The particulate fraction was Soxhlet extracted by a CH₂Cl₂ – MeOH mixture. The filtered fraction (< 0.45 μm) was liquid-liquid extracted with CH₂Cl₂. After purification and separation into aliphatic and aromatic fractions, both types of sub-samples were analyzed by GC-MS (GCD 1800 A, Hewlett Packard). Hydrocarbons were quantified using a mixture of internal perdeuterated standards added to samples prior to extraction, i.e. Dodecane D26, Tetracosane D50 and Triacotane D62 for *n*-alkanes and Naphthalene D8, Phenanthrene D10, Pyrene D10 and Benzo[a]pyrene D12 for

PAHs. The GCD apparatus was operating in SIM mode and calibration curves were constructed for all target analyzed compounds. The curves were linear in the range studied and the correlation coefficients were ≥ 0.99 . The whole analytical procedure was validated using certified samples such as marine sediment SRM1941a (NIST) (Gonzalez *et al.*, 2000; Rocher *et al.*, 2003).

III. Results and discussion

III.1. Hydrocarbon concentrations in the domestic effluents

Case of aliphatic hydrocarbons

The *n*-alkane and UCM (unresolved aliphatic hydrocarbons) contents and concentrations of the different effluents are reported in Table 2. In order to have an idea on how concentrations vary for the same type of effluent, the ratio between the last and first deciles (d90/d10) of hydrocarbon concentrations is used.

Table 2: Hydrocarbon concentrations of domestic effluents and dry weather flow

	Domestic effluents (DE ₁)			Domestic and catering effluents (DE ₂)			Domestic and garage effluents (DE ₃)			DWF ^(*)			
	d10	d50	d90	d10	d50	d90	d10	d50	d90	d10	d50	d90	
SS	180	260	420	160	340	1 130	300	380	2 060	134	180	249	
AH	T	226	295	598	113	229	743	240	281	848	33	52	66
	P	304	460	1 513	353	601	1 160	205	301	414	117	151	207
	D	118	172	196	7	17	65	140	166	237	10	16	36
UCM	T	72	350	1420	< DL	525	882	690	1 006	1 846	68	250	387
	P	501	1 425	3 442	< DL	2 503	3 598	622	1 724	4 017	898	1 528	1 916
	D	< DL	< DL	1 225	< DL	< DL	< DL	153	182	445	< DL	< DL	< DL
PAH	T	0.80	1.32	1.73	0.59	0.91	1.71	0.92	1.41	3.09	0.24	0.47	1.13
	P	1.16	1.37	3.15	1.26	1.70	2.49	1.60	2.24	4.03	1.12	2.17	4.50
	D	0.28	0.41	0.43	0.04	0.12	0.14	0.12	0.19	0.54	0.04	0.09	0.22

SS = suspended solids (mg.l⁻¹); AH = aliphatic hydrocarbons; UCM = unresolved complex mixture; PAH = polycyclic aromatic hydrocarbons, T = total concentration (μg.l⁻¹); P = particulate phase (μg.g⁻¹), D = dissolved concentration (μg.l⁻¹); < DL = below detection limit, d10 = first decile, d50 = median, d90 = last decile, (*) Gasperi *et al.* (2005c).

Thus, whatever the effluent considered, the *n*-alkane concentrations present a moderate variability since the d90/d10 ratios are comprised between 2.6 and 6.6. In addition, the median *n*-alkane concentrations, estimated at 295, 229 and 281 μg.l⁻¹ for DE₁, DE₂ and DE₃, respectively, emphasize the homogeneity of *n*-alkane contamination between effluents. This result suggests that, for these sampling sites, the inputs of catering and garage activities do not have an impact on the *n*-alkane load of the sewage. In the UCM case, concentrations show a more important variability from one sample to another for DE₁ and DE₂ (d90/d10 > 20). DE₃ is distinguishable from DE₁ and DE₂ by a lesser variability (d90/d10 = 3) and higher UCM concentrations (Table 2). Indeed, the median UCM concentration reaches 1 006 μg.l⁻¹, while those for DE₁ and DE₂ are of 350 and 525 μg.l⁻¹, respectively. This difference of UCM concentration reflects the petrogenic inputs linked to the garage activities, since lubricating oil and grease are considered as a major source of UCM (Khalili, 1995; Zeng and Vista, 1997).

The aliphatic hydrocarbon distribution between the dissolved and particulate phases also differs according to the type of effluent considered. Hence, the median *n*-alkane concentrations for the dissolved phase of DE₁ and DE₃ are about 170 μg.l⁻¹ (about 60% of the total *n*-alkane load), while DE₂ level does not exceed 20 μg.l⁻¹ (about 10%). Differences are also observed for UCM since an unresolved hydrocarbon portion was only detected for the DE₃ dissolved phase. This latter reaches 182 μg.l⁻¹, i.e. about 20% of the total UCM pollution.

The comparison between DE and DWF was assessed since an important source of inflow into sewer network derives from domestic wastewaters. Indeed, the contribution of domestic wastewaters to the daily DWF sewage is estimated to account for about 50 - 60 vol% (Gromaire, 1998). Investigations on DWF at the “Le Marais” catchment outlet were performed by Gasperi *et al.* (2005c), who reported concentrations comprised between 33 and 66 $\mu\text{g.l}^{-1}$ for *n*-alkanes and between 68 and 387 $\mu\text{g.l}^{-1}$ for UCM (Table 2). When compared to domestic effluents, DWF aliphatic concentrations appear 3 to 6 fold lower than those reported in this work. This feature could be explained by different processes occurring within combined sewer: i) the settling of a part of suspended solids (SS) conveyed by DE, leading to the formation of the sewer sediments during dry weather periods (Ahyerre *et al.*, 2000) and ii) the dilution of domestic wastewaters by parasitic waters (infiltration waters and leak of drinking and cleaning water pipes within Parisian combined sewers) (Gromaire, 1998).

Case of PAHs

PAH concentrations are relatively homogeneous from one sample to another, since the values of the d90/d10 ratio do not exceed 3.5, whatever the effluent considered. In addition, the range of the PAH concentrations are in the same order of magnitude for the 3 kinds of effluents (Table 2). Median PAH concentrations are estimated at 1.32, 0.91 and 1.41 $\mu\text{g.l}^{-1}$ for DE₁, DE₂ and DE₃, respectively. This result suggests that, for the considered locations, the catering and garage activities do not have an impact on the PAH load of the sewage effluents and attests to the levels of PAH contamination of domestic effluents. So far, hydrocarbons were regarded as having a mainly industrial origin. However, our result shows higher inputs than expected from domestic sources. The presence of PAHs in domestic effluents has been already mentioned by Eriksson *et al.* (2002) or Palmquist and Hanaeus (2005). In addition, PAH concentrations in domestic wastewaters are in good accordance with those reported by Palmquist and Hanaeus (2005) in grey- and blackwaters ranged from 0.02 to 0.89 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

PAHs are preferentially associated with the particulate phase. Whatever the effluent considered, the percentage bound to particulate matter varies from 70 to 85% and median PAH concentrations for dissolved phase do not exceed 0.41 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (Table 2). Gonzalez (2001) and Gasperi *et al.* (2005c) stated similar distribution for DWF sampled at the “Le Marais” catchment outlet. But, PAH concentrations of DWF are 2 to 3 fold lower than those reported in this latter work. As previously mentioned for the DE and DWF aliphatic hydrocarbon concentrations, the settling of a part of SS within the combined sewer and the dilution of domestic wastewaters may explain this difference.

III.2. Hydrocarbon fluxes conveyed by domestic effluents

This section aims at comparing the hydrocarbon fluxes conveyed by the domestic effluents on the scale of the “Le Marais” catchment (i) to those introduced by the other EPCS considered during dry weather periods, i.e. the street cleaning waters (SCW) and (ii) to those measured for DWF on the “Le Marais” catchment outlet.

On the scale of the “Le Marais” catchment, *n*-alkane, UCM and PAH fluxes of domestic effluents are evaluated in the 600 - 1 600 g.d^{-1} , 200 - 3 700 g.d^{-1} and 2.1 - 4.5 g.d^{-1} ranges (Table 3), respectively. When compared to total inputs (i.e. sum of SCW and DE inputs), DE account for 99, 84 and 89% for the total *n*-alkane, UCM and PAH inputs (Table 3). In contrast to DWF, domestic inputs exhibit much higher *n*-alkane fluxes, while UCM and PAH fluxes are found to be slightly lower. This result emphasizes the importance of domestic inputs and attests to the major contribution of domestic inputs for *n*-alkanes and to a lesser extent for UCM and PAHs to the DWF load. The differences of UCM and PAH fluxes between domestic effluents

and DWF are mainly attributed to SCW, featured by a larger proportion of unresolved and aromatic compounds (Gasperi *et al.*, 2005a).

Table 3: Hydrocarbon fluxes conveyed by domestic effluents, street cleaning waters and dry weather flow on the “Le Marais” catchment scale

Hydrocarbon fluxes (g.d ⁻¹)	N-alkanes			UCM			PAHs		
	d10	d50	d90	d10	d50	d90	d10	d50	d90
Domestic effluents	591	770	1 561	187	914	3 709	2.1	3.4	4.5
Street cleaning waters (*)	2.3	5.4	14.2	134	178	235	0.2	0.4	0.7
Dry weather flow (**)	167	264	335	345	1 268	1 962	1.0	2.5	5.6

(*) Gasperi *et al.* (2005a), (**) Gasperi *et al.* (2005c).

III.2. Hydrocarbon fingerprints of domestic effluents

Case of *n*-alkanes

Figures 3a and b clearly indicate that DE₁ and DE₂ fingerprints differ from those for DE₃, whatever the phase considered. Using the molecular hydrocarbon indexes, biologic origin was highlighted for DE₁ and DE₂, while a mixture of biogenic and petrogenic inputs was emphasised for DE₃.

Table 4: Hydrocarbon indexes for domestic effluents and dry weather flow

Hydrocarbon indexes	Domestic effluents		Domestic and catering effluents		Domestic and garage effluents		DWF(*)		
	Phases	P	D	P	D	P	D	P	D
AHs	MAH	<i>n</i> -C29	<i>n</i> -C16	<i>n</i> -C29	<i>n</i> -C29	<i>n</i> -C18	<i>n</i> -C13	<i>n</i> -C29	<i>n</i> -C16
	% MAH	13	17	18	13	13	22	14	13
	LMW/HMW ⁽¹⁾	0.2	1.7	0.2	0.6	1.0	0.9	0.4	1.1
	CPI ⁽²⁾	1.0	0.7	1.1	0.7	1.0	1.1	1.4	0.9
	UCM/R ⁽³⁾	3.3	-	3.5	-	6.7	4.5	4.9	-
PAHs	MPAH	P	N	Fluo	N	B(b)F	N	P	N
	%MPAH	15	13	19	17	21	17	17	14
	LMW/HMW	0.4	0.3	0.6	0.6	0.2	0.9	0.5	4.9
	P/A ⁽⁴⁾	8.1	11.7	11.2	7.5	9.9	3.4	11.4	13.3
	Fluo/Pyr ⁽⁵⁾	1.1	1.3	1.3	1.6	0.9	1.1	1.3	1.2
	B(a)A/Chry ⁽⁶⁾	1.2	1.0	1.2	0.8	1.3	0.9	1.0	3.5

For aliphatic indexes: LMW/HMW = light molecular weight (≤ 20 carbons) / high molecular weight (> 20 carbons), MAH = major aliphatic hydrocarbons; CPI = carbon preference index, UCM/R = unresolved hydrocarbons / resolved hydrocarbons. **For PAH indexes:** LMW/HMW = light molecular weight PAHs (2-3 rings) / high molecular weight PAHs (4-6 rings), MPAH = major PAH; P/A = Phenanthrene / Anthracene, Fluo/Pyr = Fluorene / Pyrene, B(a)A/Chry = Benzo(a)Anthracene / Chrysene. **References:** (1) Colombo *et al.*, 1989 and Moreda *et al.*, 1998, (2) Colombo *et al.*, 1989 and Boulabassi *et al.* Saliot 1993, (3) Bouloubassi *et al.* Saliot, 1993 and Wang *et al.*, 1999, (4) and (5) Budzinski *et al.*, 1997, (5) Budzinski *et al.*, 1997 and Wang *et al.*, 1999 (6) Zeng and Vista, 1997, (*) Gasperi *et al.* (2005c), P = Particulate phase, D = Dissolved phase.

Briefly, the biologic inputs are characterized by a very important hump centred on *n*-C27/*n*-C29/*n*-C31 for DE₁ and DE₂ and confirmed by the indexes such as the light molecular weight (≤ 20 carbons) / high molecular weight (LMW/HMW) or *n*-C17/*n*-C29 ratios (Table 4).

For DE₃, Figures 3a and b highlight a higher proportion of light *n*-alkanes for both phases and Table 4 reveals higher values of the UCM/R ratio. According to the literature, these features attest to petrogenic inputs, probably linked to the garage activities, since Wang *et al.* (1999) demonstrated that samples contaminated with petrogenic hydrocarbons show higher proportions of light *n*-alkane and UCM. When compared to DWF (Figure 3c), domestic effluents present nearly similar hydrocarbon fingerprints for both phases. Nevertheless, DE₁ and DE₂ show closer similarities than DE₃ with DWF hydrocarbon patterns. These similarities between DWF, DE₁ and DE₂ were expected since the “Le Marais” catchment is a densely populated residential area (295 inhab.ha⁻¹), with about 170 restaurants (Gromaire, 1998) as previously mentioned. The DWF fingerprints only differ from those for DE₁ and DE₂ in the

proportion of UCM. The UCM/R ratio reaches 5 for DWF, while it is calculated at 3.5 for DE₁ and DE₂, respectively (Table 4). This difference reflects the SCW inputs, characterized by a larger proportion of UCM, UCM/R being estimated at 50 for SCW (Gasperi *et al.*, 2005a).

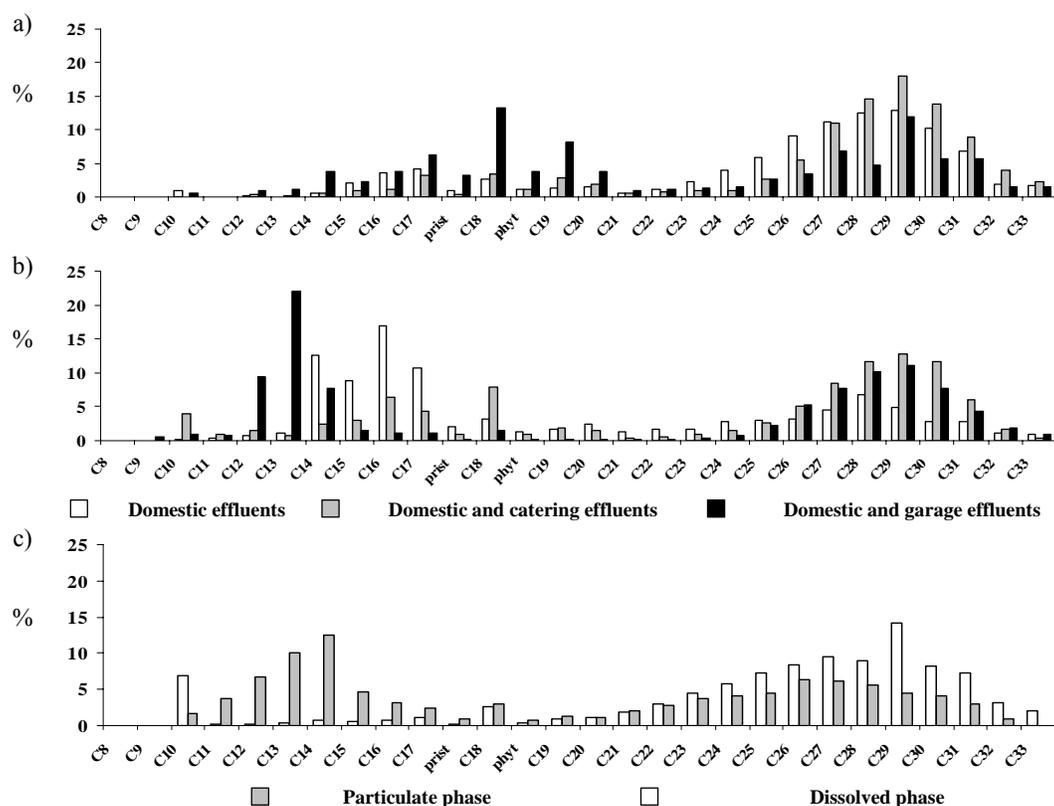


Figure 3: *N*-alkane fingerprints of domestic effluents (particulate (a) and dissolved phases (b)) and DWF (c)
Case of PAHs

On the one hand, the Figure 3a underlines a nearly similar PAH pattern between DE₁ and DE₃ for the particulate phase. These similarities suggest that the garage activities do not have a significant impact on the PAH levels of sewage effluent for the investigated sites. For DE₂, the PAH fingerprint is distinguishable by a greater proportion of fluoranthene and pyrene. This feature may result from the difference of cooking practice between households and restaurants. Indeed, Zhu *et al.* (2003) revealed that the PAH emission diverged according to the cooking practice, depending on the cooking method used (boiling, broiling or frying), the fat content of the food and the quantity of food. On the other hand, DE₁ and DE₂ reveal a similar PAH pattern for the dissolved phase, while DE₃ fingerprints show a higher proportion of IP, D(ah)A and B(ghi)P (Figure 3b). The higher proportion of these compounds, identified as typical pyrolytic products, suggest a more marked pyrolytic contamination, probably resulting from the garage activities (Khalili, 1995; Soclo *et al.*, 2000). Despite the slight differences between effluents, global fingerprints underline a contamination of pyrolytic origin for PAHs. The comparison between domestic effluents and DWF emphasises the similarities of PAH fingerprints between DE₁, DE₂ and DWF and consequently, confirms the impact of such inputs on the DWF quality.

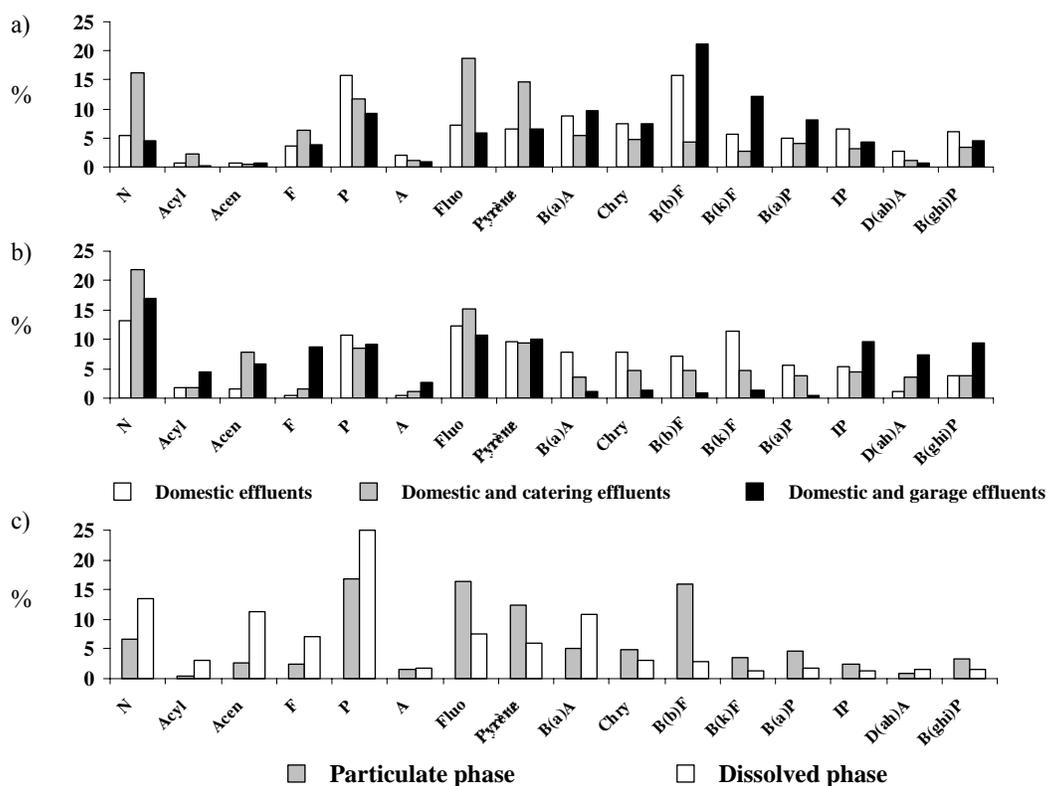


Figure 4: PAH fingerprints of domestic effluents (particulate (a) and dissolved phases (b)) and DWF (c)

IV. Conclusion

This study, focused on the domestic effluents, provides new relevant information on the role played by such effluents on the aliphatic and aromatic hydrocarbon levels of dry weather flow in combined sewers. The first investigations allow the evaluation of the hydrocarbon concentrations, comprised between 200 and 300 $\mu\text{g.l}^{-1}$ for *n*-alkanes, between 300 and 1 000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ for UCM and between 0.9 and 1.4 $\mu\text{g.l}^{-1}$ for PAHs. The assessment of hydrocarbon fluxes conveyed by domestic effluents on the “Le Marais” catchment scale indicates the predominant contribution of domestic inputs to the DWF pollution and highlights the significant role of such inputs. This result is of prime importance since domestic inputs are higher than expected, hydrocarbons (and in particular PAHs) being often regarded as having a mainly industrial origin. In addition, the investigations on the hydrocarbon fingerprints, underlining close similarities between DWF, purely domestic effluents and domestic effluents mixed with effluents from catering activities, also attest to the significant role of household as wastewater hydrocarbon polluters on the DWF quality.

This study constitutes an innovative research since new qualitative and quantitative hydrocarbon results on domestic effluents are provided. Such results are required to fill the information gap regarding the contribution of pollutants to wastewater from household and could be serve as a base for various wastewater management approaches.

V. Acknowledgement

This study has been performed within the framework of the OPUR research programme. The authors gratefully acknowledge the municipality of Paris, the Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP) and l'Agence de l'Eau Seine Normandie (AESN) for their financial support.

VI. References

- Aboul-Kassim, T. & Simoneit, B. (1995). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in particulate fallout of Alexandria, Egypt: sources and implications. *Environmental Science and Technology* 29(10), 2473-2483.
- Ahyerre, M., Chebbo, G. & Saad, M. (2000). Sources and erosion of organic solids in a combined sewer line. *Urban Water* 2(4), 305-325.
- Azimi, S., Ludwig, A., Thevenot, 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(1-3), 247-256.
- Azimi, S., Rocher, V., Muller, M. Moilleron, R. & Thevenot, D. R. (2005a). Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France). *The Science of the Total Environment* 337(1-3), 223-239.
- Blanchard, M., Teil, M-J., Ollivon, D., Garban, B., Chesterikoff, C. & Chevreuil, M. (2001). Origin and distribution of PAHs and PCBs in urban effluents to wastewater treatment plants of the Paris area (France). *Water Research* 35(15), 3679-3687.
- Bouloubassi, I., & Saliot, A. (1993). Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta* 16(2), 145-161.
- Colombo, J. C., Pelletier, E., Brochu, C. & Khalili, 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.
- Eriksson, E., Auffarth, K., Henze, M. & Ledin, A. (2002). Characteristics of grey wastewater. *Urban Water* 4(1), 85-104.
- Gasperi, J., Rocher, V., Moilleron, R., & Chebbo, G. (2005a). Hydrocarbon loads from street cleaning practices: comparison with dry and wet weather flows in a Parisian combined sewer system. *Polycyclic Aromatic Compounds* 25(2), 169-181.
- Gasperi, J., Rocher, V., Celaudon, T., Moilleron, R. & Chebbo, G. (2005b). Hydrocarbons and heavy metals fixed to lift station sediment of the Paris combined sewer network. *Water Science and Technology* 52(3), 119-127.
- Gasperi, J., Rocher, V., Moilleron, R., & Chebbo, G. (2005c). The experimental urban catchment "Le Marais" (1994 - 2005) in Paris: Knowledge improvement on introduction and transfer of hydrocarbons in combined sewers. *Polycyclic Aromatic Compounds*. Submitted.
- Gonzalez, A., Moilleron, R., Chebbo, G. & Thevenot, D. (2000). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" experimental catchment in Paris centre. *Polycyclic Aromatic Compounds* 20, 1-19.
- Gonzalez, A. (2001). *Transport et distribution des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques dans le bassin du Marais à Paris*. Ph.D thesis, University Paris XII, France, p. 313.
- Gromaire, M. C. (1998). *La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : origines et caractéristiques*. Ph.D. thesis, ENPC, France, p. 507.
- Gromaire, M. C., Garnaud, S., Saad, M. & Chebbo, G. (2001). Contribution of different sources to pollution of wet weather flows in combined sewers. *Water Research* 35(2), 521-533.
- Khalili, N. R. (1995). PAH fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment* 29(4), 533-542.
- Moreda, J. M., Arranz, A., Fdez De Betono, S., Cid, A. & Arranz, J. F (1998). Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and PAHs in sewage sludge. *The Science of the Total Environment* 220, 33-43.
- Palmquist, H. & Hanaeus, J. (2005). Hazardous substances in separately collected grey- and blackwater from ordinary Swedish households. *The Science of the Total Environment* 348(1-3), 151-163.

Pham, T. & Proulx, S. (1997). PCBs and PAHs in the Montréal urban community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St Lawrence river. *Water Research* 31(8), 1887-1898.

Rocher, V. (2003). *Introduction et stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques dans le réseau d'assainissement unitaire parisien*. Ph.D. thesis, University Paris XII, France, p. 223.

Rocher, V., Azimi, S., Moilleron, R. & Chebbo, G. (2003). Biofilm in combined sewer: wet weather pollution source or/and dry weather pollution indicator? *Water Science and Technology* 47(4), 35-43.

Rocher, V., Azimi, S., Gasperi, J., Beuvin, L., Muller, M., Moilleron, R. & Chebbo, G. (2004a). Hydrocarbons and metals in atmospheric deposition and roof runoff in central Paris. *Water, Air and Soil Pollution* 159(1), 67-86.

Rocher, V., Azimi, S., Moilleron, R. & Chebbo, G. (2004b). 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* 323(1-3), 107-122.

Rocher, V., Garnaud, S., Moilleron, R., & Chebbo, G. (2004c). Hydrocarbon pollution fixed to combined sewer sediment: a case study in Paris. *Chemosphere* 54(7), 795-804.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., & Cass, G. R. (1994). Sources of fine organic aerosol. 6. Cigarette smoke in the urban atmosphere. *Environmental Science and Technology* 28, 1375-1388.

Wang, Z., Fingas, M. & Page, D. S. (1999). Oil spill identification. *Journal of Chromatography* 843, 369-411.

Włodarczyk-Makula, M. (2005). The loads of PAHs in wastewater and sewage sludge of municipal treatment plant. *Polycyclic Aromatic Compounds* 25(2), 183-194.

Zeng, E. Y. & Vista, C. L. (1997). Organic pollutants in the coastal environment of San Diego, California. 1. Source identification and assessment by compositional indices of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Toxicology & Chemistry* 16(2), 179-188.

II.2 Les eaux de lavage de la voirie

Les eaux de lavage de la voirie constituent la seconde VIRA étudiée. Dans les grandes agglomérations, les municipalités consacrent en effet d'importants moyens humains et financiers au lavage de la voirie (Gromaire, 1998 ; Bris *et al.*, 1999). Ce lavage est à Paris quotidien et intense. Il est susceptible d'introduire des quantités importantes de micropolluants dans le réseau.

Cette étude a été menée en collaboration avec le Service Technique de la Propreté de la Ville de Paris. Dans le cadre de ces expérimentations, le personnel technique a reproduit le lavage qu'il effectue habituellement. Ainsi, des portions de chaussées comprenant le trottoir, le caniveau et une demi-route ont été nettoyées sur une longueur de 5 m (Figure III.2).

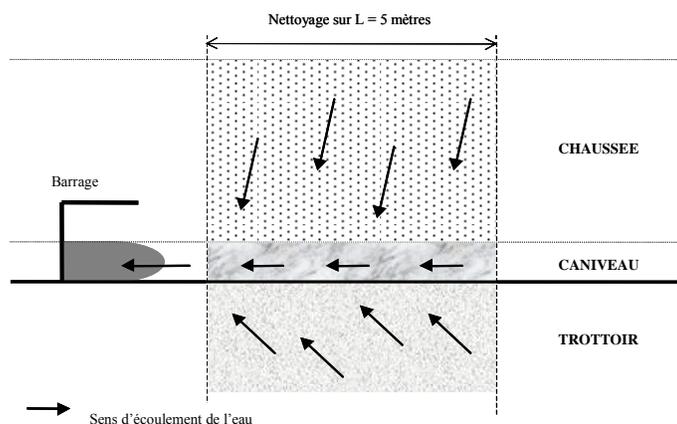


Figure III.2 : Schéma du principe du nettoyage des rues

Les eaux de ruissellement produites par ce lavage ont été collectées au niveau de l'avaloir. Les hydrocarbures aliphatiques et les HAP ont été dosés dans les phases dissoutes et particulaires de ces échantillons. Les campagnes de prélèvement ont été réalisées pour plusieurs rues du quartier du Marais (4^{ème} arrondissement de Paris) et autour de la Place d'Italie (13^{ème} arrondissement de Paris).

Les objectifs étaient de caractériser quantitativement et qualitativement la pollution en hydrocarbures introduite dans le réseau d'assainissement via les eaux de lavage de la voirie. Le second objectif était d'évaluer, à l'échelle du bassin versant du Marais, la contribution des eaux de lavage aux flux journaliers en hydrocarbures transitant à l'exutoire. L'article suivant synthétise les principales conclusions :

Article 3 : Hydrocarbon loads from street cleaning practices: comparison with dry and wet weather flows in a Parisian combined sewer system. J. Gasperi, V. Rocher, R. Moilleron, G. Chebbo. *Polycyclic Aromatic Compounds* 2005, n° 25 (2): 169-181.

Hydrocarbon loads from street cleaning practices: comparison with dry and wet weather flows in a Parisian combined sewer system

Johnny Gasperi¹, Vincent Rocher², Régis Moilleron¹, Ghassan Chebbo^{1,3}

1. Cereve, Faculté des Sciences et de Technologie, Université Paris XII - Val de Marne

61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France.

2. SIAAP, Direction de la Recherche et du Développement,

82 avenue Kléber, 92700 Colombes, France.

3. Faculté de Génie, Université Libanaise, Campus universitaire Al Hadath, Liban.

Abstract

So far, little attention has been given to the effect of the street cleaning waters (SCW) load on the sewer systems during dry weather periods. However, the knowledge of this pollution is needed to better understand the contribution of SCW to dry weather flow (DWF) pollution within combined sewers. Therefore, hydrocarbon loads conveyed by SCW were analysed for two different sites of the Paris agglomeration. Median *n*-alkane, Unresolved Complex Mixture (UCM) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) concentrations have been estimated at 19, 628 and 1.4 $\mu\text{g.l}^{-1}$ for the Marais catchment (or 4th district), and at 8, 249, and 2.1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ for the 13th district, respectively. The observed contamination was mainly attributed to road traffic. Moreover, a comparison between SCW and street runoff showed that street cleaning removes a higher PAH stock than street runoff. In addition, SCW hydrocarbon fluxes evaluated at 5.4, 178 and 0.4 g.d^{-1} for *n*-alkanes, UCM and PAH, respectively, were compared to the hydrocarbon fluxes of the DWF pollutant load at the combined sewer outlet of the Marais catchment. Hydrocarbon loads conveyed by SCW into Paris combined sewers appeared to be a minor source of DWF pollution for *n*-alkane and UCM, but represented a significant source for PAHs.

I. Introduction

In urbanised areas, street deposits on impervious surfaces, e.g. dust, animal faecal waste, atmospheric fallout, vegetal detritus or traffic pollutants, can be removed by street cleaning and, as a consequence, be introduced into combined sewer systems. Street cleaning is considered as a preventive method to provide suitable aesthetic and sanitary conditions. However, the pollutant loads conveyed by street cleaning waters (SCW) might significantly affect the quality of water in combined sewer during dry weather periods. So far, little attention has been given to the effect of SCW on the sewer systems during dry-weather periods [1, 2]. Furthermore, this knowledge of the SCW pollution is of prime importance in terms of urban runoff pollution management.

Among the different street cleaning procedures used in Paris (France), i.e. street fountains and water jet, we will consider in this paper the pressurised water jet street cleaning procedure. *N*-alkanes, unresolved complex mixture (UCM) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), were analysed by GC-MS on both the particulate and dissolved phases. Results from two different sampling sites will be presented in this paper. In the second part of this paper, pollution from street cleaning will be compared to street runoff pollution during rainfall events and to the total pollutant stock deposited on the street. Finally, a comparison between street cleaning inputs and the total dry weather pollutant load will be assessed. This research is expected to provide some guidance about the role that could be played by street cleaning practices in the development of new strategies for the management of wet weather flow pollution.

II. Materials and methods

II.1. Sampling sites

Three sampling campaigns were carried out from May to June 2002, on two different sites: (i) in the Marais catchment (4th district), situated in central Paris in an old residential district [1] and (ii) in the 13th district of the Parisian agglomeration. Sampling conditions were reported in Table 1. Both sampling sites are densely populated residential areas with small business and almost no industrial activities. In the Marais catchment, samples from four different streets (Vieille du Temple, Francs Bourgeois, Rambuteau and Blancs Manteaux) were collected. All these streets are covered with an asphalt of good quality and have a moderate traffic density, i.e. about 5 000 vehicles per day [3]. In the 13th district, samples were collected at the beginning and at the end of the Avenue d'Italie street. This street presents a heavy traffic density (20 500 vehicles per day) and is covered with an asphalt of good quality. The market place of Avenue d'Italie street, characterised by the absence of any road traffic, was also sampled after the market during the cleaning period.

Table 1: sampling conditions during each campaign performed on the 4th and 13th districts

Date	Temperature (°C)	Weather	Previous dry period (day)	Cleaning the day before
15 May 2002	12	sunny	4	Yes
4 June 2002	17	sunny	3	Yes
14 June 2002	18	sunny	1	Yes

Sampling campaigns were performed in collaboration with the Cleansing Services of the municipality of Paris. Samples were collected following the usual street cleaning procedure used by the city workers. The water used for the cleaning is provided by the non-drinkable water supply network and contains low concentrations of pollutants. This procedure has been described in details elsewhere [2]. Briefly, a portion of half a street (i.e. sidewalk, gutter and half road), of 5 m length was cleaned with a pressurised water jet. Each time, a container was placed inside the gully hole to collect the entire volume of SCW. After homogenization of this volume, sequences of combined sub-sample were mixed to constitute a typical sample of 5 litres for analysis.

II.2. Analytical procedures

All samples were analysed for *n*-alkanes (*n*-C8 to *n*-C33) as well as 16 PAHs selected from the priority list of the US - Environmental Protection Agency. Therefore, 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 Soxhlet (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.

n-alkane 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 1.5 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. 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 $\cdot\text{min}^{-1}$, 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 [3, 4].

III. Results and discussion

III.1. Characterization of hydrocarbon contents in street cleaning waters

Hydrocarbon levels were measured on the particulate ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dry weight) and dissolved ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) phases of SCW samples. Median values, calculated from the three sampling campaigns, are presented in TABLE 2. Total aliphatic hydrocarbon concentrations (T in Table 2) refer to the sum of both the particulate (P) - taking into account the suspended solid (SS) contents - and dissolved (D) phases, expressed in $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Aliphatic Hydrocarbons

The median *n*-alkane concentrations for SCW samples, which sometimes varied from one cleaning to another by at least one order of magnitude, underlining great spatial variability, ranged from 6 to 70 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. In order to have an idea on how data varied from one street to another, the ratio of the ninth and the first deciles (d90/d10) of *n*-alkane contents could be used. Therefore, it appears that the streets of Marais catchment showed higher variability than the Avenue d'Italie street since the d90/d10 ratio was calculated at 4.5 and 3.2 for the streets of the Marais catchment and the Avenue d'Italie street, respectively. Moreover, the streets of the Marais catchment presented higher *n*-alkane levels than the Avenue d'Italie, since median concentrations were evaluated at 19 ($n = 12$) and 8 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ($n = 6$), respectively. These variations appeared to be rather random and no clear relation was established between the characteristics of the streets and the *n*-alkane content. However, these differences could be explained by both the variations in the stock of pollutants existing on the streets [1] and/or other inputs, such as the biological inputs (e.g. particularly vegetal). Results on the site of the market place confirmed this latter hypothesis since *n*-alkane levels, calculated at 36 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ($n = 3$), were of the same order of magnitude than those measured in the Marais catchment. This higher *n*-alkane content was probably linked to the biological inputs such as the wastes produced by the market, which remained on the surface of the market place and were then conveyed by SCW to the combined sewer.

Table 2: *N*-alkane, UCM and PAH concentrations measured in SCW samples

Site	Streets	n	Phase	<i>n</i> -alkanes	UCM	PAH
The Marais catchment	Vieille du Temple	3	P ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	529	5 781	10.5
			D ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	9	< DL	< DL
			T ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	70	670	1.2
	Francs Bourgeois	3	P ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	146	7 767	16.8
			D ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	2	< DL	< DL
			T ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	19	901	2.0
	Rambuteau	3	P ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	126	3 665	4.2
			D ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	2	< DL	0.7
			T ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	17	425	1.2
Blancs Manteaux	3	P ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	82	5 053	19.1	
		D ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	4	< DL	0.3	
		T ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	14	586	2.5	
13th district	Avenue d'Italie (Beginning)	3	P ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	36	2 139	15.2
			D ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	2	< DL	< DL
			T ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	6	248	1.7
	Avenue d'Italie (End)	3	P ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	42	2 167	19.9
			D ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	4	< DL	< DL
			T ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	9	251	2.3
Market place	3	P ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	193	2 319	1.1	
		D ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	14	< DL	< DL	
		T ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	36	269	0.1	

N = sampling campaigns, UCM = Unresolved Complex Mixture, PAH = Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, <DL: below Detection Limit, P = Particulate phase ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), D = Dissolved phase ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), T = Total ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)

In addition, whatever the street, the ratio between the particulate and dissolved phases indicated that hydrocarbons were largely associated to particulate matter at 60-90 %. A previous study, focused on *n*-alkanes of street runoff in the Marais catchment, has shown a similar distribution between particulate and dissolved phases [5]. The concentration of UCM found in this study ranged from 250 to 900 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, depending on the sample location, and constituted about 96 % of the total content of aliphatic hydrocarbons in SCW.

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

As for the *n*-alkane concentrations, PAH values, ranged from 0.6 to 2.5 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, indicating a spatial variability from one street to another. Nevertheless, PAH concentrations showed a lesser variation between sites than observed for *n*-alkanes. The d90/d10 ratios were evaluated at 1.7 and 1.1 for the streets of the Marais catchment and the Avenue d'Italie site, respectively (Table 2). The streets of the Marais catchment presented lesser PAH levels than those for the Avenue d'Italie street, since median concentrations were evaluated at 1.4 (n = 12) and 2.1 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (n = 6), respectively. Such differences of concentration between both sites could be linked to the road traffic density. Indeed, the higher concentration found for the Avenue d'Italie street, which presents a heavier road traffic density in comparison to the moderate road traffic in the streets of the Marais, i.e. 20 500 and 5 000 vehicles per day respectively, attested to the strong contribution of the road traffic. The low PAH concentrations found on the market place (0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), a site with no road traffic influence, confirmed the importance of the traffic density on the PAH levels. In addition, eroded tire particles, asphalt abrasion or oil spillage could be significant contributors to PAH [6].

III.2. Hydrocarbon fingerprints of SCW

Aliphatic Hydrocarbons. More than 20 resolved *n*-alkanes, i.e. from *n*-C8 to *n*-C33, and two isoprenoids (Pristane and Phytane) have been identified in the different samples. Figure 1a illustrates the relative median distributions of *n*-alkanes and isoprenoids for SCW sampled on the Marais catchment, Avenue d'Italie and the market place. Whatever the street considered, all *n*-alkane distributions had nearly a similar bimodal pattern, i.e. featured by the predominance of heavy *n*-alkanes (around *n*-C29). This predominance was attributed to biogenic inputs such as terrestrial plants or dog faecal matter [7]. Nevertheless, a significant presence of light *n*-alkanes indicated that SCW samples were affected by the impact of petroleum derivatives [8]. The analysis of *n*-alkane distributions in the SCW samples, using indexes reported in Table 2, confirmed the pattern recognition. Hence, the light molecular weight / high molecular weight hydrocarbon ratio (LMW/HMW) underlined the strong predominance of the biogenic inputs in the SCW samples since values ranged between 0.16 and 0.44 [7, 8]. The other ratios demonstrate the odd/even *n*-alkane predominance.

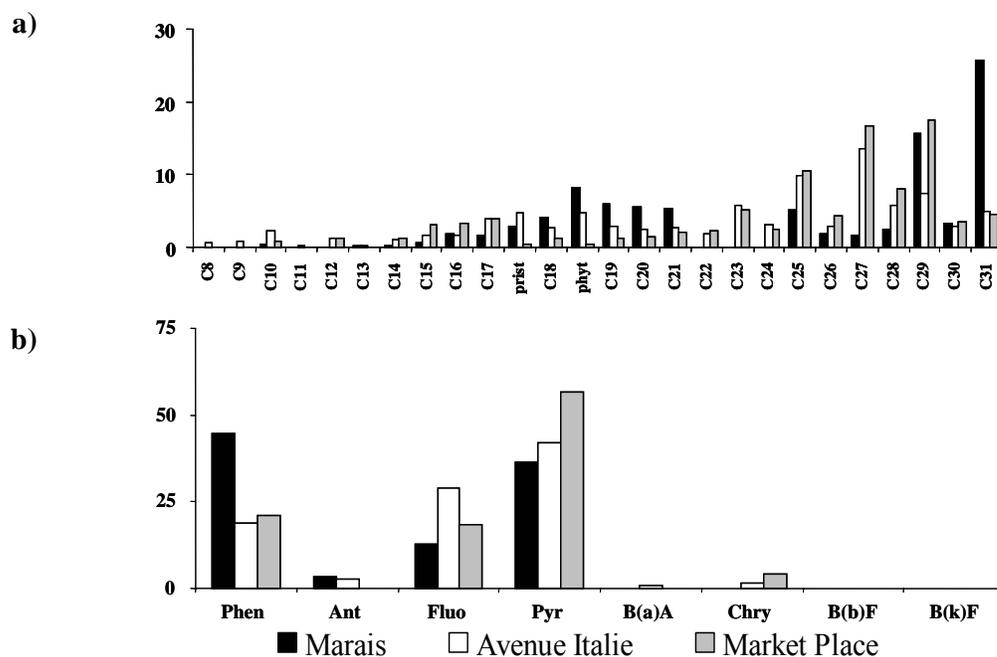


Figure 1: Median *n*-alkane (2a) and PAH (2b) distributions of SCW for the sampling sites

This predominance was quantitatively formulated by the ratio of the sum of *n*-alkanes/*n*-C16 (*n*-C16) and the carbon preference index (CPI), which represents the weighted ratio of odd to even carbon-numbered *n*-alkanes in the range *n*-C10 to *n*-C33. The high values of *n*-C16 ratio (Table 2) confirmed the major contribution of biogenic inputs to the aliphatic contamination [8]. Nevertheless, values of CPI index, ranged from 1.2 to 1.9, indicating petrogenic inputs as a source of contamination, since CPI value near unity reveal the presence of traces of petrogenic inputs [7].

In addition, UCM corroborated this contamination by petrogenic hydrocarbons [8]. According to the literature, a high level of UCM with respect to the *n*-alkane content (UCM/R), i.e. from 12 to 60, was related to the presence of petrogenic contamination. Such contamination could be ascribed to eroded tire particles, asphalt abrasion or oil spillage [6].

Table 3: *N*-alkane and PAH indexes calculated in SCW samples (n=21)

	<i>n</i> -alkane indexes				PAH indexes			
	LMW/HMW	UCM/R	CPI	<i>n</i> -C16	LMW/HMW	Alk./Par	P/A	Fluo/Pyr
d10	0.16	12	1.2	49	0.37	0.22	1.19	0.21
d50	0.27	52	1.7	73	0.75	0.25	2.42	0.58
d90	0.44	60	1.9	366	2.14	1.85	6.85	0.86

For *n*-alkanes: LMW/HMW = light molecular weight (< 20 carbons) / high molecular weight (>20 carbons); UCM/R = unresolved complex mixture/resolved compounds, CPI = carbon preference index, *n*-C16 = sum of *n*-alkanes / *n*-C16. **For PAHs:** LMW/HMW = light molecular weight PAHs (2-3 rings)/high molecular weight PAHs (4-6 rings); Alk./Par. = alkylated derivatives/parent compounds, P/A = Phenanthrene/Anthracene, Fluo/Pyr = Fluoranthene/Pyrene.

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. As shown on Figure 1b and Table 3, the PAH distribution patterns were nearly similar for all SCW samples, i.e. characterised by the presence of heavy PAHs such as Phenanthrene, Pyrene and Fluoranthene, which indicated pyrolytic origins [9]. The predominance of these compounds confirmed the importance of PAH proceeding from incomplete combustions coming from vehicles in comparison to potential petrogenic sources, such as road-wear particles and automobile leaching of oils and greases. Nevertheless, the presence of alkylated derivatives in SCW attested to this admixture since many authors considered that the presence of alkylated homologues is a typical feature of petrogenic derivatives [10]. In addition, the Phenanthrene/Anthracene (P/A) and Fluoranthene/Pyrene (Fluo/Pyr) ratios, ranging from 1 to 7 and from 0.2 to 0.9, respectively, underlined the presence of PAH from petrogenic inputs such as used crankcase oil, eroded tire particle, automobile leaching of oils and greases in SCW [9].

III.3. Effect of street cleaning on street runoff pollution

Comparison between street cleaning, street runoff and the total pollutant stock. A comparison between SCW and street runoff has been performed in order to compare the hydrocarbon contents and the removed stocks from the road surface. During previous studies, carried out on the Marais catchment, street runoffs have been studied [3, 5]. Street runoff samples have been collected using monitoring equipment placed inside different gully holes. Median values of hydrocarbon and Total Suspended Solid (TSS) contents, calculated for 9 rain events, were used [3, 5]. Hence, these studies have reported removed TSS stock of the same order of magnitude than the one for SCW, i.e. 0.52 and 0.54 g.m⁻², respectively (Table 4).

Table 4: Comparison of hydrocarbon concentration and removed stock in SCW and street runoff for the Marais catchment

		SCW	Street runoff [3]
TSS	g.m ⁻²	0.52	0.54
<i>n</i> -alkane	µg.m ⁻²	70	270
	µg.g ⁻¹	136	500
UCM	µg.m ⁻²	2 810	2 860
	µg.g ⁻¹	5 417	5 350
PAH	µg.m ⁻²	7.8	1.1
	µg.g ⁻¹	15.1	2.0

TSS: Total suspended solid, SCW: Street cleaning waters

In addition, this comparison emphasizes two interesting aspects. The first one concerns the difference of hydrocarbons contents between SCW and street runoff particles. Indeed, street runoff present higher *n*-alkane contents, but show a lower PAH content than those for SCW. This result would suggest that SCW and street runoff do not remove the same nature of particle. The second aspect refers to the hydrocarbon removed stock. It appears that SCW is

less efficient than street runoff to remove *n*-alkane, but is more efficient for the PAH removal. Concerning the UCM, SCW and street runoff present a similar efficiency.

In order to assess the available stock of contaminants on street surfaces that could be removed by street runoff, a portion of a half street was cleaned very carefully using both a brush and a pressurised water jet. Even so, this cleaning procedure did not remove 100 % of the available stock of contaminants [1]. Therefore the total pollutant PAH stock existing on street surfaces appears to be quite considerable and far superior to what can be removed by any street washing method.

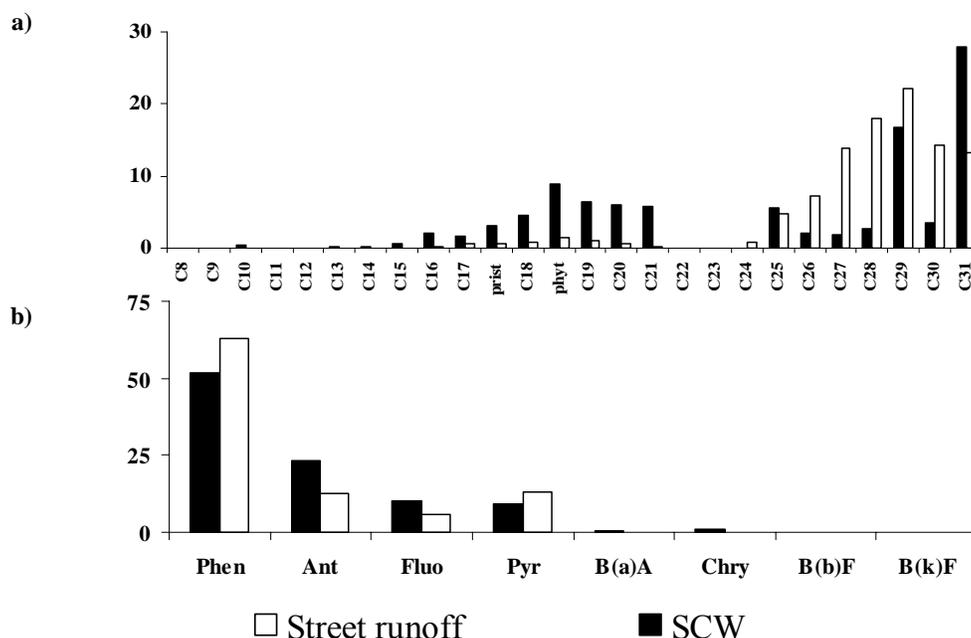


Figure 2: Relative median *n*-alkane (2a) and PAH (2b) distributions (in %) of SCW (this study) and street runoff [3]

Comparison of hydrocarbons fingerprints. The particulate hydrocarbon fingerprints of SCW were compared to those of street runoff (Figure 2). As previously explained for the *n*-alkane distribution of SCW, street runoff distribution reflects a combination of biogenic and petrogenic inputs. However, the fraction of LMW *n*-alkanes for street runoff was higher than the one for SCW. This difference was linked to the fact, that the water jet removes a much larger amount of coarse particles than rainfall events [2]. As a matter of fact, these coarse particles, e.g. vegetal debris and/or faecal matter, contain a higher proportion of HMW *n*-alkanes. As shown on Figure 2b, the PAH distributions were nearly similar for SCW and street runoff, indicating a major pyrolytic origin of contamination with traces of petrogenic inputs such as used crankcase oil, eroded tire particle, automobile leaching of oils [9].

Table 5: Comparison of hydrocarbon fluxes of SCW and DWF for the Marais catchment

		SCW	DWF [3, 5]
<i>n</i> -alkane concentration	$\mu\text{g.l}^{-1}$	19	113
UCM concentration	$\mu\text{g.l}^{-1}$	628	558
PAH concentration	$\mu\text{g.l}^{-1}$	1.4	0.4
Volume [1]	$\text{m}^3.\text{d}^{-1}$	284	5 070
<i>n</i> -alkane flux	g.d^{-1}	5.4	572
UCM flux	g.d^{-1}	178	2 830
PAH flux	mg.d^{-1}	397	2 028

SCW = Street cleaning waters, DWF = Dry weather flow

In this section, SCW fluxes were compared to the DWF hydrocarbon fluxes at the outlet of the catchment in order to evaluate the contribution of street cleaning practice to the combined sewer pollution. All data needed to the hydrocarbon flux estimation are given in Table 5. For SCW flux calculation, it was considered that all SCW (i.e. from the water jet cleaning procedure and/or from street fountains) present similar pollutant loads. Hence, total median hydrocarbon concentrations were extrapolated to all the streets of the catchment area (i.e. 21 km of half street).

First, the volume of SCW ($284 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) represented less than 6% of the total DWF ($5\,070 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) at the outlet of the catchment. The contribution of SCW to dry weather loads was negligible for *n*-alkane and UCM. Indeed, when compared to DWF at the daily scale, SCW accounted for less than 1% of *n*-alkane and UCM loads, respectively. This result was in good agreement with previous study [2], who reported similar low contributions of SCW for SS, and organic matter loads. However, SCW represents an important source of PAH contributing to 20% of the daily DWF load.

IV. Conclusion

This work, focused on the hydrocarbon loads conveyed by SCW, has provided new relevant information on the hydrocarbon pollution of SCW and their impact on the combined sewer systems. Firstly, results showed important variability of hydrocarbon contents in SCW samples between streets. Median *n*-alkane, UCM and PAH contents, for the Marais catchment, were evaluated at 19, 628 and $1.4 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, respectively. Secondly, hydrocarbon fingerprints were investigated. *N*-alkane distributions in SCW reflected the combination of biologic (vegetal) and petrogenic (lubricating oils, unburned oil, eroded tire particles, etc.) inputs, while PAH distributions indicated the predominance of pyrolytic origins with traces of petrogenic contamination. Such contamination of SCW was attributed to road traffic.

In addition, this study has shown that SCW is less efficient than street runoff to remove *n*-alkane and to a lesser extent UCM, but is more efficient for the PAH removal. Besides, pollutant loads conveyed into Paris combined sewers in SCW appeared to be a minor source of dry weather flow pollution for both *n*-alkanes and UCM, but represented a significant source for PAHs. This knowledge was needed to better understand the contribution of SCW to the sewer contamination. The next step of this work is to investigate the other inputs in the sewer (i.e. domestic wastewater or industrial effluents) and to assess their contribution to the dry weather flow pollution within combined sewer systems.

V. Acknowledgement

This study has been performed within the OPUR research program. The authors gratefully acknowledge Agence de l'Eau Seine et Normandie, Ville de Paris and Syndicat Intercommunal de l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne for financial support during this research projet. Thanks are also extended to the Cleansing Services of the Parisian municipality for their technical support during the field campaign.

V.I. References

1. Bris, F. J., S. Garnaud, N. Apperry, A. Gonzalez, J. M. Mouchel, G. Chebbo and D. R. Thevenot (1999), *The Sci. of the Tot. Env* 235 (1-3): 211-220.
2. Gromaire, M. C., S. Garnaud, M. Ahyerre and G. Chebbo (2000), *Urb. Wat* 2 (1): 39-46.
3. Gonzalez, A., R. Moilleron, G. Chebbo and D. Thévenot (2000), *PAC Journal* 20: 1-19.
4. Rocher, V., S. Azimi, J. Gasperi, L. Beuvin, M. Muller, R. Moilleron and G. Chebbo (2004), *Wat, Air & Soil Pol* 159 (1): 67-86.
5. Moilleron, R., A. Gonzalez, G. Chebbo and D. R. Thévenot (2002), *Wat. Res* 36: 1275-1285.
6. Rogge, W. F., L. M. Hildemann, M. A. Mazurek, G. R. Cass and B. R. T. Simoneit (1993), *Env Sci & Tech* 27 (9): 1892-1904.
7. Moreda, J. M., A. Arranz, S. Fdez De Betono, A. Cid and J. F. Arranz (1998), *The Sci. of the Tot. Env* 220: 33-43.
8. Colombo, J. C., E. Pelletier, C. Brochu and M. Khalil (1989), *Env Sci & Tech* 23: 888-894.
9. Soclo, H. H., P. Garrigues and M. Ewald (2000), *Mar Pol Bulletin* 40 (5): 387-396.
10. Sharma, M., E. A. McBean and J. Marsalek (1997), *Wat Res* 32: 23-35.

II.3 Conclusions sur les VIRA de temps sec

La compréhension du transfert des micropolluants dans un réseau d'assainissement unitaire suppose que l'on connaisse précisément les modes d'introduction des polluants dans le réseau. Les deux précédentes études ont été menées dans l'objectif d'améliorer les connaissances actuelles sur les niveaux de contamination de chaque VIRA, et d'évaluer leur contribution à la pollution journalière en hydrocarbures des eaux usées.

Les investigations menées sur les effluents domestiques et les eaux de lavage de la voirie ont permis d'estimer les concentrations et les teneurs en hydrocarbures de ces effluents. Ces informations, synthétisées dans le Tableau III.1, s'avèrent indispensables pour comprendre les niveaux de contamination en hydrocarbures des eaux usées.

Tableau III.1 : Concentrations et teneurs en HA et en HAP des apports domestiques et des eaux de lavage

	Apports domestiques			Eaux de lavage		
	d10	d50	d90	d10	d50	d90
MES (mg.l ⁻¹)	180	260	420	58	116	224
HA (µg.g ⁻¹)	304	460	1 513	40	126	330
HA (µg.l ⁻¹)	226	295	598	8	19	50
HAP (µg.g ⁻¹)	1,1	1,4	3,2	3,1	15,1	19,4
HAP (µg.l ⁻¹)	0,8	1,3	1,7	0,8	1,4	2,4

A l'échelle du bassin versant du Marais, les quantités d'hydrocarbures pénétrant quotidiennement dans le réseau d'assainissement via les effluents domestiques et les eaux de lavage de la voirie sont reportées dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Comparaison des flux en hydrocarbures introduits par les apports domestiques et les eaux de lavage avec ceux véhiculés par les eaux usées à l'exutoire du bassin versant du Marais

Flux hydrocarbures (g.j ⁻¹)	HA			HAP		
	d10	d50	d90	d10	d50	d90
Apports domestiques	591	770	1 561	2,1	3,4	4,5
Lavage de la voirie	2,3	5,4	14,2	0,2	0,4	0,7
Eaux usées	167	264	335	1,0	2,5	5,6

Au regard des flux transitant à l'exutoire, cette étude met en exergue l'importance des flux véhiculés par les effluents domestiques et atteste de leur importance dans la contamination en hydrocarbures des eaux usées de temps sec. Comparativement aux flux générés par le lavage de la voirie, ce résultat démontre que les rejets domestiques constituent une source importante d'hydrocarbures jusqu'alors insoupçonnée. L'étude qualitative, en démontrant que les distributions en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques des effluents sont similaires à celles des eaux usées, confirme le rôle majeur de ces apports dans la contamination des eaux usées.

Par ailleurs, l'évaluation des flux introduits par les apports domestiques et les eaux usées révèle que les flux totaux entrants en HA et en HAP sont supérieurs aux flux transitant à l'exutoire. Cette différence illustre les phénomènes de sédimentation d'une partie des matières en suspension dans le réseau (Ahyerre *et al.*, 2000 ; Oms, 2003). Dans la suite de notre travail, l'étude des distributions aliphatiques et aromatiques des dépôts (biofilm, couche organique et dépôt grossier) et des différentes VIRA doit permettre de mieux cerner ces phénomènes de sédimentation.

III VARIABILITE SPATIALE DES HYDROCARBURES TRANSITANT PAR TEMPS SEC DANS LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT PARISIEN

Les résultats précédents ont permis d'améliorer les connaissances sur la production et l'introduction par temps sec des hydrocarbures dans le réseau d'assainissement. L'objectif est maintenant de comprendre les mécanismes de transfert à différentes échelles spatiales. Ainsi, cette seconde partie, consacrée à l'étude de la variabilité spatiale de la pollution en hydrocarbures transitant par temps sec dans le réseau, s'articule selon deux étapes.

La première étape propose, pour l'ensemble des paramètres étudiés dans le cadre de la phase 2 du programme OPUR, une vision globale et généralisée de la variabilité spatiale des polluants transitant par temps sec dans le réseau d'assainissement. Cette synthèse comporte un double intérêt dans la mesure où elle synthétise pour les différents paramètres étudiés les principales conclusions, et permet ainsi de comparer les hydrocarbures à d'autres polluants. Cette synthèse a été écrite en collaboration avec Mounira Kafi-Benyahia, qui était en charge des paramètres globaux (MES, MVS, DCO, DBO₅, COT et NTK) et des métaux lourds (Cd, Cu, Pb et Zn).

La deuxième étape de ce chapitre se focalise exclusivement sur la variabilité spatiale des caractéristiques de la pollution en hydrocarbures. Les conclusions relatives aux hydrocarbures sont ici rappelées et complétées.

III.1 Etude de la variabilité spatiale de l'ensemble des paramètres polluants étudiés

Le dispositif expérimental OPUR est constitué d'un réseau de six bassins versants expérimentaux situés à Paris rive droite, le long de l'axe du collecteur de Clichy. Les équipements expérimentaux mis en place permettent de quantifier et de caractériser les flux hydrauliques et les flux de polluants à l'exutoire des bassins étudiés. Dans le cadre de la phase 2 du programme OPUR, 12 paramètres polluants ont été étudiés. Il s'agit des paramètres globaux (MES, MVS, DCO, DBO₅, COT et NTK), des métaux lourds (Cd, Cu, Pb, Zn) et des hydrocarbures (HA et HAP) qui sont l'objet de ce travail.

Pour l'ensemble de ces paramètres, cette première partie propose une vision globale de la variabilité spatiale des polluants transitant par temps sec dans le réseau d'assainissement :

Article 4 : Variabilité spatiale des caractéristiques des polluants de temps sec dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. J. Gasperi, M. Kafi-Benyahia, C. Lorgeoux, R. Moilleron, M. C. Gromaire, G. Chebbo. *Techniques Sciences et Méthodes 2006*. Sous Presse.

Quel que soit le paramètre étudié, ce travail a pour vocation de répondre à deux principales interrogations soulevées au cours de la phase 2 du programme OPUR :

- Les flux de polluants évoluent-ils en fonction de l'échelle spatiale ?
- La nature des polluants évolue-t-elle en fonction de la durée de transfert en réseau ?

L'objectif de cet article est de présenter dans un premier temps la méthodologie utilisée pour répondre à ces interrogations. La seconde partie de ce travail synthétise pour l'ensemble des paramètres, dont les hydrocarbures, les principales conclusions sur la variabilité spatiale et la nature des polluants à différentes échelles spatiales.

Variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps sec dans le réseau d'assainissement unitaire parisien

Johnny Gasperi¹, Mounira Kafi-Benyahia², Catherine Lorgeoux², Régis Moilleron¹,
Marie-Christine Gromaire², Ghassan Chebbo^{2,3}

1. Cereve, Faculté des Sciences et de Technologie, Université Paris XII - Val de Marne

61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France.

2. Cereve, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Cité Descartes

6-8 Avenue Blaise Pascal, 77455 Marne La Vallée Cedex 2, France.

3. Faculté de Génie, Université Libanaise, Campus universitaire Al Hadath, Liban.

Mots-clés

Eaux usées, hydrocarbures, MES, matières oxydables, métaux lourds, NTK, réseau d'assainissement unitaire, temps sec, variabilité spatiale

I. Introduction

L'un des objectifs du projet de recherche « Evolution spatiale des caractéristiques et des origines des polluants dans les réseaux d'assainissement unitaires » (deuxième phase du programme OPUR) vise à mieux cerner les caractéristiques des polluants transitant par temps sec dans le réseau d'assainissement parisien à différentes échelles spatiales. Cette caractérisation sous-entend l'étude :

- des débits moyens journaliers à l'exutoire des bassins versants de la zone OPUR
- des concentrations et des flux moyens journaliers en MES, MVS, DCO, DBO₅, COT, NTK, métaux lourds (Cd, Cu, Pb, Zn) et hydrocarbures (HA et HAP)
- de la répartition de ces polluants entre la phase dissoute (< 0,45 µm) et particulaire
- des teneurs en polluants des particules véhiculées par les eaux usées
- des débits et des concentrations des eaux usées au cours de la journée.

Cet article synthétise pour l'ensemble des paramètres polluants étudiés les principaux résultats obtenus. Il vise à répondre à deux questions :

- Les flux de polluants évoluent-ils en fonction de l'échelle spatiale ?
- La nature des polluants évolue-t-elle également en fonction de la durée de transfert en réseau ?

Cet article délivre des nouvelles informations sur la dynamique des polluants de temps sec au sein du réseau d'assainissement entre l'amont et l'aval d'un grand bassin versant. Ces informations s'avèrent indispensables pour parfaire la compréhension des flux de polluants de temps sec dans le réseau d'assainissement parisien, et ainsi mieux comprendre ceux générés lors d'épisodes pluvieux.

II. Matériel et méthode

II.1. Procédure d'échantillonnage

Cette étude s'appuie sur le dispositif expérimental de la phase 2 du programme OPUR assurant l'échantillonnage des effluents transitant à l'exutoire de six bassins versants. Les caractéristiques de ces bassins (surface, population, longueur hydraulique, etc.) sont fournies par Chebbo *et al.* (2006). Plusieurs campagnes de mesures, représentatives des différents jours de la semaine, ont été réalisées entre octobre 2003 et août 2005. Selon le site et le polluant considéré, de 3 à 13 échantillons moyens journaliers ont été analysés (Tableau 1).

Tableau 1: Récapitulatif du nombre de journées de temps sec échantillonnées par sites

	Marais	Sébastopol	Quais	Clichy centre	Coteaux aval	Clichy aval
Surface (ha)	42	112	402	942	1 315	2 581
Densité EHN ⁽¹⁾	287	376	286	373	343	313
PG. ⁽²⁾	6-10	4-10	7-8	8-13	5-8	6-11
Métaux ⁽³⁾	8-9	6	6-7	7-8	4-5	7-9
HC ⁽⁴⁾	6	3	5	6	4	6
Pollutogrammes	2-5	2-5	2-5	3-8	2-5	2-6

(1) Densité EHN = densité d'équivalent homme azote par hectare (EHN.ha⁻¹), (2) PG. = paramètres globaux, soit MES, MVS, DCO, DBO₅, COT, NTK, (3) Métaux lourds soit Cd, Cu, Pb et Zn, (4) HC = hydrocarbures aliphatiques (HA) et aromatiques polycycliques (HAP) (Annexe 1).

A chaque campagne, 24 échantillons horaires sont constitués grâce au prélèvement d'eaux usées à pas de temps constant de 10 min. Avant analyse, un regroupement de ces échantillons est effectué proportionnellement au débit écoulé afin d'obtenir l'échantillon moyen journalier. Les protocoles et les méthodes analytiques sont décrits en détail par Kafi-Benyahia (2006) pour les paramètres globaux et les métaux lourds et par Gasperi (2006) pour les hydrocarbures. Par ailleurs, les tests réalisés par Kafi-Benyahia *et al.* (2006) sur les prélèvements ont permis de valider la représentativité de l'échantillonnage.

II.2. Méthodologie et exploitation des résultats

Validation des campagnes de mesures

Chaque campagne de mesures a été validée avant l'exploitation des résultats. Cette validation consiste d'une part à ne pas considérer les campagnes de mesures pour lesquelles des travaux de curage ou de réhabilitation effectués au sein du réseau ont engendré des perturbations importantes (diminution ou augmentation de débit, maillage, etc.). Suite à ce travail, de 1 à 4 journées de temps sec ont été éliminées sur les sites du Marais, Coteaux et Clichy aval. De plus, la validation des données a également conduit à éliminer certaines valeurs aberrantes.

Notion d'équivalent homme d'azote (EHN)

Afin de normaliser la production de chaque bassin versant, la notion d'équivalent habitant est nécessaire. Suite aux phénomènes de sédimentation et d'érosion pouvant affecter les flux mesurés en réseau d'assainissement, l'évaluation du nombre d'équivalent habitant (EH) selon la définition établie par la directive cadre européenne du 21 mai 1991 (1 EH = 60 g.j⁻¹ de DOB₅) ne nous a pas paru adaptée. Afin de s'affranchir des phénomènes potentiels en réseau, la concentration dissoute en azote Kjeldahl (NTK) paraît être un indicateur plus adapté pour estimer le nombre d'individus (résidents, employés et visiteurs) présents sur le bassin versant. En effet, l'azote Kjeldahl (NTK) présent dans les eaux usées provient essentiellement des émissions physiologiques des usagers via les urines (11 g.j⁻¹), les matières fécales (1,5 g.j⁻¹) et les eaux grises (3,5 g.j⁻¹) (Vienneras, 2001). De plus, ces émissions d'azote se font très majoritairement sous forme dissoute (de l'ordre de 80% selon Thoburns, 1984). Sur la base de la production journalière d'azote dissous donnée par Vienneras (2001), un équivalent homme d'azote (EHN) a donc été fixé à 12 g.hab⁻¹.j⁻¹ de NTK dissous. Connaissant la masse journalière d'azote dissous, il est possible de normaliser les flux de polluants à l'EHN (Tableau 1).

Variabilités spatiale et temporelle

Les ordres de grandeur des caractéristiques des polluants transitant par temps sec dans le réseau d'assainissement parisien (concentrations, flux, répartition dissous – particulaire et teneurs des particules) sont exprimés dans un premier temps pour chaque bassin versant via les premiers et les derniers déciles (avec d10 la valeur dépassée par 90% des échantillons et d90 la valeur dépassée par 10% des échantillons), et les valeurs médianes (d50). Ces ordres de

grandeur sont également évalués pour la zone OPUR, en groupant les données de tous les bassins versants, et seront désignés dans les tableaux et figures sous le terme « OPUR ».

La variabilité spatiale est ensuite appréciée selon une approche statistique. Le test utilisé a pour but d'évaluer si les résultats obtenus pour les six bassins versants sont issus de la même population, ou autrement dit, si les différences de caractéristiques des eaux usées entre les bassins versants sont ou non statistiquement significatives. Pour ce faire, le test statistique non paramétrique de Kruskal et Wallis (KW) a été utilisé au seuil de signification $\alpha = 0,05$.

Afin de visualiser la dispersion des données sur un site en particulier ou sur l'ensemble de la zone OPUR, la représentation des données sous forme de boîtes à moustaches est utilisée (Tukey, 1977). Cette représentation illustre quatre valeurs de la distribution : le 1^{er} quartile Q1 (25% des valeurs sont inférieures ou égales à Q1), la médiane Q2, la moyenne et le 3^{ème} quartile Q3 (75% des valeurs sont inférieures ou égales à Q3). Q1 et Q3 correspondent respectivement aux traits inférieur et supérieur de la boîte, tandis que la médiane et la moyenne sont représentées par les traits horizontaux à l'intérieur de la boîte. Les 2 moustaches inférieure et supérieure, illustrées par les traits verticaux de part et d'autre de la boîte, délimitent les valeurs dites adjacentes. Dans le cas d'une distribution normale, la zone délimitée par la boîte et les moustaches contient 99% des valeurs (Tukey, 1977). Au delà des valeurs adjacentes, les valeurs sont qualifiées d'extrêmes et sont symbolisées par « • ». L'écart interquartile (EIQ), illustré par la longueur de la boîte, délivre une indication de la dispersion des valeurs. Cette variabilité est estimée selon l'EIQ relatif ($EIQr = [(Q3-Q1)/\text{médiane}] \times 100$).

Comparaison des données obtenues sur le bassin versant du Marais

Un deuxième test statistique a pour vocation de comparer les résultats obtenus sur le bassin versant du Marais entre 1996 et 1997 à ceux actuellement mesurés (2003 - 2006). Pour cela, le test statistique non paramétrique de Mann et Whitney (MW) a été utilisé. Ce test permet de comparer deux échantillons indépendants et a été appliqué au seuil de signification $\alpha = 0,05$. L'objectif de ce test est de déterminer si les échantillons indépendants sont ou non statistiquement comparables.

III. Résultats et discussion

III.1 Caractéristiques moyennes journalières des eaux usées de temps sec

Débits journaliers des eaux usées de temps sec

Les débits journaliers des eaux usées exprimés en fonction du nombre d'équivalent homme azote ($\text{l.EHN}^{-1}.\text{j}^{-1}$) sont consignés pour chaque bassin versant dans le Tableau 2. Les intervalles de distribution (d10 et d90), ainsi que les valeurs médianes s'avèrent relativement comparables entre les bassins versants. Selon le site considéré, les débits journaliers ont été évalués en médiane entre 378 et 448 $\text{l.EHN}^{-1}.\text{j}^{-1}$.

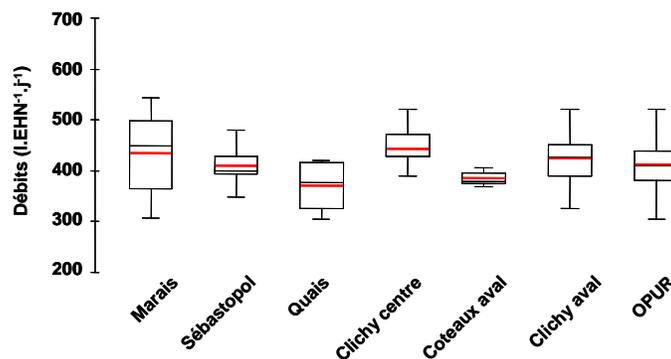


Figure 1 : Représentation sous forme de boîtes à moustaches des débits journaliers (l.EHN^{-1}) pour les différents bassins versants de la zone OPUR

Afin de visualiser la dispersion des débits sur chaque site et à l'échelle de la zone OPUR, les débits journaliers sont illustrés sur la Figure 1. Le test statistique de Kruskal et Wallis révèle tout d'abord que les distributions des débits ne sont pas statistiquement différentes entre les bassins versants considérés, à l'exception des distributions observées entre Clichy centre et Coteaux aval (test KW, $\alpha = 0,05$). Chaque bassin versant présente une dispersion modérée des débits d'une journée de temps sec à un autre, comme l'attestent les écarts interquartiles compris entre 5 et 30 %. La dispersion des débits à l'échelle de la zone OPUR est de l'ordre de 14% (EIQR = 14 %). L'ensemble de ces observations atteste globalement de la faible variabilité spatiale de la production d'eaux usées. Sur l'ensemble de la zone OPUR, les débits moyens journaliers varient entre 343 et 485 l.EHN⁻¹.j⁻¹. (d10 et d90), avec une valeur médiane à 409 l.EHN⁻¹.j⁻¹.

Concentrations moyennes journalières

Les concentrations journalières des eaux usées de temps sec (d10, d50 et d90) pour les paramètres étudiés sont récapitulées pour chacun des six bassins versants dans le tableau 2. Les intervalles de distribution (d10 - d90) et les concentrations médianes s'avèrent relativement comparables entre les bassins versants étudiés. Ce résultat atteste d'une relative homogénéité des concentrations sur les bassins étudiés, quel que soit le paramètre considéré (Tableau 2).

L'analyse statistique confirme l'homogénéité spatiale des concentrations entre l'amont et l'aval d'un grand bassin versant (de 42 à 2 580 ha) pour 9 des 12 paramètres étudiés (DBO₅, COT, NTK, Cd, Cu, Pb, Zn, HA et HAP) (test KW, $\alpha = 0,05$). Les différences observées pour les MES, MVS et DCO sont limitées puisqu'elles ne concernent que deux bassins versants (Quais et Coteaux aval pour les MES et les MVS - Marais et Sébastopol pour la DCO).

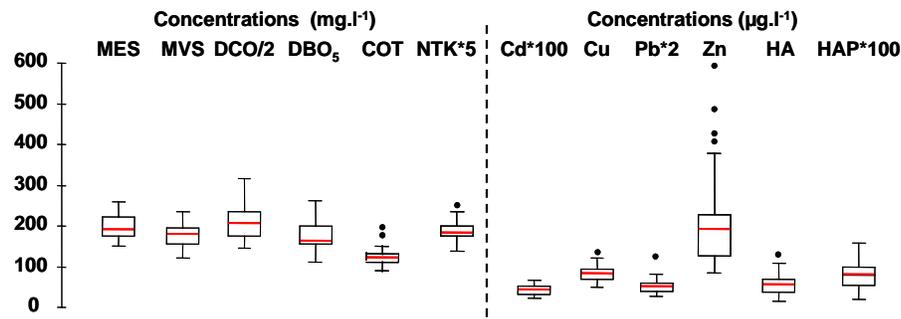


Figure 2 : Représentation sous forme de boîtes à moustaches des concentrations en MES, MVS, DCO, DBO₅, COT, NTK, Cd, Cu, Pb, Zn, HA et HAP sur l'ensemble de la zone OPUR

Sur l'ensemble de la zone OPUR, les concentrations médianes ont été respectivement évaluées à 198 mg.l⁻¹ pour les MES, 171 mg.l⁻¹ pour les MVS, 388 mg.l⁻¹ pour la DCO, 181 mg.l⁻¹ pour la DBO₅, 116 mg.l⁻¹ pour le COT et 36 mg.l⁻¹ pour le NTK (Figure 2). Pour ces paramètres, les distributions témoignent d'une dispersion modérée d'une campagne de temps sec à une autre (écarts interquartiles compris entre 14 et 30%). Pour les métaux lourds et les hydrocarbures, les concentrations médianes ont été respectivement estimées à 0,50 µg.l⁻¹ pour le Cd, 81 µg.l⁻¹ pour le Cu, 22 µg.l⁻¹ pour le Pb, 172 µg.l⁻¹ pour le Zn, 44 µg.l⁻¹ pour les HA et 0,80 µg.l⁻¹ pour les HAP. Ces micropolluants présentent une dispersion des concentrations plus importante que celle observée pour les paramètres globaux. Selon le composé considéré, les écarts interquartiles fluctuent entre 32 et 67%.

La présence de valeurs extrêmes témoigne pour certains paramètres polluants d'apports ponctuels importants mais non systématiques sur quelques sites en particulier (Figure 2). Il est probable que ces apports ponctuels soient liés aux activités industrielles présentes sur ces bassins versants.

Les concentrations en polluants observées sur le site du Marais au cours de la phase 2 du programme OPUR peuvent être comparées dans un premier temps à celles précédemment obtenues entre 1996 et 1997 sur ce même site (Gromaire, 1998 ; Garnaud, 1999 ; Moilleron *et al.*, 2002 ; Gonzalez, 2001). Pour la majorité des polluants, les concentrations sont statistiquement comparables entre les deux périodes de mesures (test MW, $\alpha = 0,05$), à l'exception du Pb et des hydrocarbures. Pour les hydrocarbures, les différences observées découlent en partie des améliorations du protocole analytique. Pour le Pb, les premiers et derniers déciles des concentrations actuelles en Pb ($21 - 31 \mu\text{g.l}^{-1}$) s'avèrent supérieurs aux concentrations obtenues sur le bassin versant du Marais entre 1996 et 1997 ($5 - 21 \mu\text{g.l}^{-1}$).

Les concentrations en polluants observées sur la zone OPUR peuvent être également comparées à celles des effluents entrant à la station d'épuration (STEP) Seine Aval (Tableau 2). Cette comparaison atteste de la similitude entre les eaux usées d'OPUR et les effluents entrants en STEP puisque les concentrations en MES, DCO, DBO₅, Cu, Pb, Zn et HAP (somme des 6 HAP listés par le décret 89-3 du 03 janvier 1989) sont sensiblement du même ordre de grandeur. Seules les concentrations en NTK s'avèrent inférieures à celles observées en entrée de station.

Flux moyens journaliers véhiculés par les eaux usées de temps sec

Le Tableau 3 synthétise les flux journaliers rapportés au nombre d'équivalent homme azote des effluents de temps sec pour chacun des six bassins versant de l'observatoire. A l'image des concentrations, les intervalles de distribution et les valeurs médianes s'avèrent relativement comparables entre les bassins versants (Tableau 3).

L'analyse statistique confirme la relative homogénéité des flux pour 10 des 12 paramètres étudiés (MES, MVS, DBO₅, NTK, Cd, Cu, Pb, Zn, HA et HAP) (test KW, $\alpha = 0,05$). Comme précédemment observé pour les concentrations, les différences de distributions observées pour la DCO et le COT sont limitées puisqu'elles ne concernent que les sites du Marais et de Sébastopol.

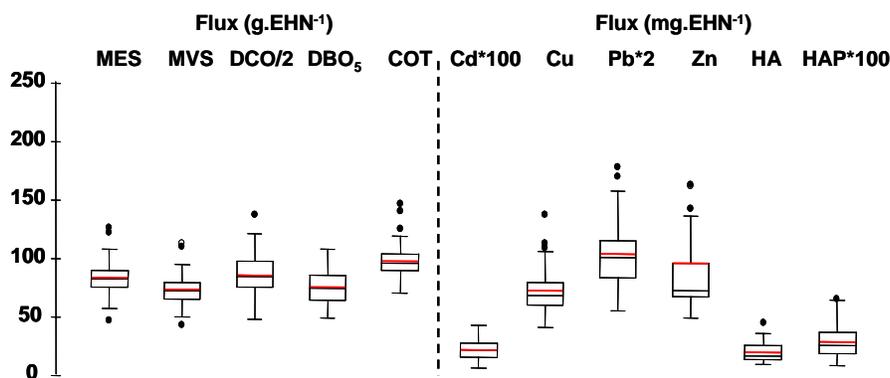


Figure 3 : Représentation sous forme de boîtes à moustaches des flux par équivalent homme azote en MES, MVS, DCO, DBO₅, COT, Cd, Cu, Pb, Zn, HA et HAP

A l'échelle de la zone OPUR, les flux médians en MES, en MVS et en matières oxydables (DCO, DBO₅ et COT) ont été respectivement évalués à 82, 72, 169, 74 et 48 g.EHN⁻¹ (Figure 3). Pour les MES, les flux obtenus s'avèrent comparables aux flux journaliers par équivalent habitant mentionnés par la Directive Cadre Européenne 2000/60/DCE (valeur fixée à 90 g).

Tableau 2 : Concentrations (d10, d50 et d90) des divers polluants pour chaque bassin versant de la zone OPUR

Concentrations Unité	Débits l.EHN ⁻¹ .j ⁻¹	MES mg.l ⁻¹	MVS mg.l ⁻¹	DCO mg.l ⁻¹	DBO ₅ mg.l ⁻¹	COT mg.l ⁻¹	NTK mg.l ⁻¹	Cd µg.l ⁻¹	Cu µg.l ⁻¹	Pb µg.l ⁻¹	Zn µg.l ⁻¹	HA µg.l ⁻¹	HAP µg.l ⁻¹
Marais	336-520	153-252	134-228	359-597	132-198	100-154	28-47	0,22-0,64	54-104	21-31	140-202	33-66	0,24-1,13
	448	218	188	535	156	140	29	0,45	94	22	174	52	0,47
Sébastopol	383-441	119-209	117-197	244-395	120-200	89-114	30-36	0,43-0,70	76-124	16-25	136-199	29-38	0,82-0,99
	400	166	153	344	183	104	36	0,56	98	20	171	34	0,94
Quais	315-419	169-226	146-197	340-538	166-230	108-164	35-42	0,28-0,70	58-112	15-42	128-500	33-99	0,65-0,83
	378	186	152	387	185	113	37	0,67	79	18	292	39	0,80
Clichy centre	408-477	166-221	145-189	322-477	138-240	96-121	31-42	0,31-0,70	63-99	18-29	142-316	27-80	0,41-1,33
	429	189	167	402	191	109	38	0,50	70	20	158	44	0,76
Coteaux aval	372-401	202-254	174-225	389-501	141-174	120-139	38-40	0,36-0,70	81-116	22-32	139-198	42-149	0,91-0,97
	380	214	180	427	158	126	40	0,43	92	30	163	65	0,96
Clichy aval	368-465	191-243	168-205	340-473	162-201	102-126	34-43	0,27-0,55	68-94	20-38	141-466	31-97	0,46-1,69
	425	208	177	403	190	113	36	0,36	75	28	210	44	0,71
OPUR	343-485	162-243	144-209	332-535	133-211	97-147	31-43	0,30-2,00	61-110	18-38	136-369	31-94	0,37-1,21
	409	200	173	394	181	116	36	0,40	79	23	172	44	0,80
Marais ⁽¹⁾ (1996 - 1997)	-	100-206	98-127	231-462	115-212	-	-	0,1-0,5	35-133	5-21	63-199	72-298	< LD-0,97
	-	147	127	370	117	-	-	0,30	73	12	156	161	< LD (*)
STEP Seine - Aval ⁽²⁾	-	146-477	-	300-613	94-335	-	42-58	0,28-0,60	53-133	25-45	23-461	-	0,24-0,33 ⁽³⁾
	-	267	-	462	186	-	51	0,42	79	26	196	-	0,27

(*) LD = limite de détection soit 10 ng.l⁻¹, (1) Gromaire (1998) ; Garnaud (1999) et Gonzalez (2001), (2) Données SIAAP tous émissaires confondus, (3) Somme des 6 HAP listés par le décret 89-3 du 03 janvier 1989.

Tableau 3 : Flux par équivalent homme azote (d10, d50 et d90) des divers polluants pour chaque bassin versant de la zone OPUR

Flux Unité	MES g.EHN ⁻¹	MVS g.EHN ⁻¹	DCO g.EHN ⁻¹	DBO ₅ g.EHN ⁻¹	COT g.EHN ⁻¹	Cd mg.EHN ⁻¹	Cu mg.EHN ⁻¹	Pb mg.EHN ⁻¹	Zn mg.EHN ⁻¹	HA mg.EHN ⁻¹	HAP mg.EHN ⁻¹
Marais	76-108	65-96	183-249	66-95	48-67	0,09-0,32	28-47	9-15	58-97	11-23	0,10-0,30
	81	72	195	72	52	0,22	30	12	69	17	0,17
Sébastopol	55-90	48-83	105-160	52-86	37-52	0,17-0,35	37-50	7-10	64-83	10-14	0,28-0,37
	70	66	143	64	42	0,22	40	8	70	13	0,35
Quais	72-92	62-79	151-221	66-84	44-57	0,12-0,29	24-51	6-14	59-244	9-25	0,17-0,56
	78	68	171	73	47	0,23	32	9	102	21	0,37
Clichy centre	74-90	62-78	144-203	63-107	43-51	0,15-0,29	27-37	8-11	68-118	9-21	0,17-0,75
	86	75	169	95	48	0,20	32	9	70	13	0,36
Coteaux aval	79-108	68-98	154-216	55-67	49-64	0,14-0,26	31-53	10-12	52-89	10-25	0,21-0,42
	82	71	175	61	51	0,25	35	11	68	17	0,30
Clichy aval	82-101	70-89	149-188	75-88	41-52	0,11-0,18	29-36	9-12	66-171	15-30	0,19-0,57
	86	74	158	78	47	0,15	34	11	84	18	0,25
OPUR	70-99	61-88	133-219	56-97	41-58	0,11-0,24	27-50	7-13	54-149	9-33	0,11-0,67
	82	72	169	74	48	0,16	34	10	72	17	0,28

En revanche, la production en matières oxydables, évaluée à $106 \text{ g.j}^{-1}.\text{EHN}^{-1}$ selon la formule $\text{MO} = (2*\text{DBO}_5 + \text{DCO})/3$, s'avère légèrement supérieure à celle fixée par le cadre réglementaire à 85 g.j^{-1} par équivalent habitant (avec une DBO_5 à 60 g.j^{-1} et une DCO à 135 g.j^{-1}). Pour ces paramètres, une dispersion modérée des flux est observée d'une journée de temps sec à une autre (écarts interquartiles compris entre 14 et 29%).

Pour les éléments métalliques et les hydrocarbures, les flux médians ont été respectivement estimés à $0,16 \text{ mg.EHN}^{-1}$ pour le Cd, 34 mg.EHN^{-1} pour le Cu, 10 mg.EHN^{-1} pour le Pb, 72 mg.EHN^{-1} pour le Zn, 17 mg.EHN^{-1} pour les HA et $0,28 \text{ mg.EHN}^{-1}$ pour les HAP. Contrairement à la pollution organique, la dispersion des flux pour ces paramètres est plus prononcée. Les EIQR sont compris entre 29 et 77%. Les valeurs extrêmes confirment l'impact d'apports locaux ponctuels importants, mais non systématiques pour quelques micropolluants sur certains bassins versants (Figure 3). Ces apports sont probablement imputables aux activités professionnelles.

L'homogénéité des flux entre l'amont et l'aval d'un grand bassin versant (de 42 à 2 580 ha) met en exergue plusieurs points importants. Premièrement, elle démontre que la production en matières en suspension, en matières oxydables, en métaux lourds et en hydrocarbures est relativement homogène sur l'ensemble de la zone. Deuxièmement, elle suggère des origines communes de ces polluants pour les six bassins versants. Troisièmement, elle témoigne que le bassin versant du Marais n'est pas, de manière générale, un bassin atypique dans la production et le transfert des polluants par temps sec.

Nature des polluants

Répartition des polluants entre phase dissoute et phase particulaire

Cette partie s'intéresse à la répartition dissous – particulaire des polluants dans les eaux usées de temps sec sur les différents bassins versants. Au regard des intervalles de distribution (d10 - d90) et des pourcentages particuliers médians consignés dans le Tableau 4, une relative homogénéité de la répartition dissous – particulaire est observée entre les bassins versants.

Aucune variation significative de la répartition dissous – particulaire n'est observée entre les bassins versants pour 8 des 10 paramètres étudiés (DBO_5 , NTK, Cd, Cu, Pb, Zn, HA et HAP) (test KW, $\alpha = 0,05$). Ce résultat suggère pour ces paramètres que la répartition dissous - particulaire est relativement comparable pour les bassins versants étudiés. En revanche, une différence significative est observée pour la DCO et le COT entre les sites amont (Marais, Sébastopol, Quais) et les sites aval (Clichy centre, Coteaux aval, Clichy aval) (Tableau 4). Cependant, il n'est pas possible d'affirmer si les différences observées résultent des processus de transfert en réseau et/ou de l'absence de réfrigération des préleveurs sur les sites aval. En effet, les tests de conservations réalisés par Kafi-Benyahia *et al.* (2006) montrent que la conservation des échantillons sur une durée de 29 heures à température du collecteur n'induit pas de biais significatif sur les concentrations en polluants totaux mais entraîne une légère augmentation de la proportion particulaire.

A l'exception du NTK dont la proportion particulaire n'atteint que 20%, les particules s'avèrent, à l'échelle de la zone OPUR, le principal vecteur de pollution organique, de métaux lourds et d'hydrocarbures dans les eaux usées de temps sec (Figure 4). Dans le cas de la pollution organique, la proportion médiane de DCO, DBO_5 et COT liée aux particules est respectivement de 77, 72 et 75% (Figure 4). Les distributions dissous – particulières des matières oxydables s'avèrent relativement stables d'une campagne de temps sec à une autre (écarts interquartiles compris entre 10 et 13%). Par ailleurs, ces répartitions dissous -

particulaires s'avèrent statistiquement comparables (test MW, $\alpha = 0,05$) aux résultats précédemment mentionnés par Gromaire (1998) pour le Marais.

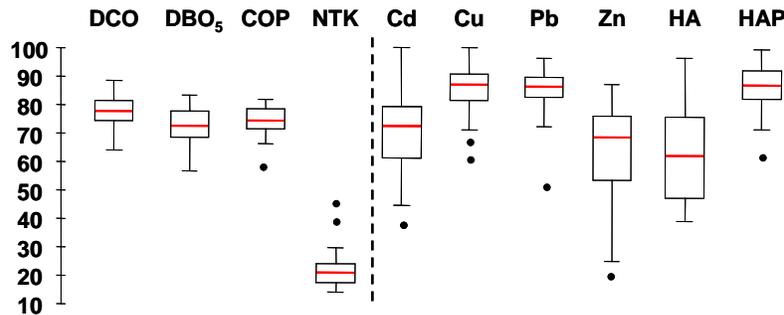


Figure 4 : Représentation sous forme de boîtes à moustaches des pourcentages particuliers des paramètres polluants sur l'ensemble de la zone OPUR

Parmi les éléments métalliques et les hydrocarbures, le Cu, le Pb et les HAP sont très majoritairement transportés sous forme particulaire (87 à 88%, en médiane). A l'instar des matières oxydables, les écarts interquartiles de l'ordre de 10% attestent de la faible dispersion des proportions particulières d'une journée de temps sec à une autre. Les proportions particulières du Cd, du Zn et des HA s'avèrent en revanche moins importantes, mais atteignent cependant 75, 71 et 58%. Leur répartition dissous – particulaire indique de surcroît une dispersion légèrement plus importante d'une campagne à une autre (écarts interquartiles compris entre 29 et 49%).

Teneurs des particules en suspension dans les eaux usées de temps sec

Les teneurs en MVS, matières oxydables, éléments métalliques et hydrocarbures sont consignées dans le Tableau 5 (d10, d50 et d90). Quel que soit le paramètre étudié, les premiers et derniers déciles, ainsi que les teneurs médianes soulignent de manière générale une variabilité relativement faible des teneurs sur l'ensemble de la zone OPUR. L'analyse statistique confirme cette observation, en révélant que les teneurs sont statistiquement homogènes sur les six bassins versants étudiés, quel que soit le paramètre étudié (test KW, $\alpha = 0,05$).

Sur l'ensemble de la zone OPUR, les teneurs médianes ont été respectivement estimées à $0,88 \text{ g.g}^{-1}$ pour les MES et à $1,56$, $0,61$ et $0,44 \text{ g O}_2.\text{g}^{-1}$ pour la DCO, la DBO₅ et le COP (Tableau 5). Ces valeurs témoignent de la nature très organique des particules véhiculées par les eaux usées et s'avèrent comparables à celles citées par Gromaire (1998) sur le bassin versant du Marais (test MW, $\alpha = 0,05$). De manière générale, ces teneurs présentent une dispersion modérée d'une campagne de mesures à une autre (écarts interquartiles compris entre 4 et 30%). Pour les métaux lourds et les hydrocarbures, les teneurs médianes sur l'ensemble de la zone OPUR ont été estimées à $1,4 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ pour le Cd, $357 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ pour le Cu, $106 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ pour le Pb, $598 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ pour le Zn, $135 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ pour les HA et $3,32 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ pour les HAP. Pour ces paramètres, une dispersion plus importante des teneurs d'un jour à un autre est observée (écarts interquartiles compris entre 35 et 80%).

Tableau 4 : Pourcentage particulière (d10, d50 et d90) des divers polluants pour chaque bassin versant de la zone OPUR

Bassin versant	DCO	DBO ₅	COP	NTK	Cd	Cu	Pb	Zn	HA	HAP
Marais	70-76	66-71	64-74	18-22	47-83	68-89	84-88	43-66	45-78	62-90
	73	69	69	18	75	78	87	56	58	80
Sébastopol	70-80	68-81	67-80	15-20	32-77	73-83	80-85	40-69	44-60	80-92
	76	78	72	16	62	78	82	47	51	88
Quais	69-74	62-74	68-74	17-21	61-79	76-91	80-95	62-82	40-89	86-91
	74	70	71	19	73	88	91	75	48	90
Clichy centre	78-86	70-83	75-81	19-27	46-86	85-94	74-92	37-78	49-67	78-93
	81	77	77	22	69	89	87	69	54	84
Coteaux aval	78-84	67-76	76-80	17-43	66-73	84-90	79-90	56-76	47-83	91-99
	81	72	79	18	68	87	89	68	70	95
Clichy aval	80-82	72-79	73-79	16-30	60-72	86-97	71-96	52-80	32-78	71-97
	81	76	77	23	67	91	87	71	52	71
OPUR	72-83	65-81	68-80	16-27	44-81	76-93	76-95	39-81	41-81	77-97
	79	72	75	20	68	88	87	68	58	88

Tableau 5 : Teneurs (d10, d50 et d90) des divers polluants pour chaque bassin versant de la zone OPUR

Bassin versant	MVS g.g ⁻¹	DCO g O ₂ .g ⁻¹	DBO ₅ g O ₂ .g ⁻¹	COP g C.g ⁻¹	Cd µg.g ⁻¹	Cu µg.g ⁻¹	Pb µg.g ⁻¹	Zn µg.g ⁻¹	HA µg.g ⁻¹	HAP µg.g ⁻¹
Marais	0,86-0,90	1,64-1,89	0,52-0,63	0,40-0,46	0,71-1,27	243-405	99-126	371-609	117-207	1,12-4,50
	0,88	1,71	0,57	0,43	1,22	284	123	398	151	2,17
Sébastopol	0,86-0,93	1,31-1,63	0,48-0,79	0,34-0,48	0,88-2,12	420-564	82-118	340-887	128-142	3,45-6,85
	0,89	1,52	0,64	0,44	1,65	476	107	516	136	6,47
Quais	0,85-0,89	1,36-1,67	0,58-0,76	0,41-0,48	0,94-2,20	268-457	68-167	483-2 240	82-199	2,98-4,42
	0,85	1,56	0,66	0,46	1,70	317	117	1006	111	3,25
Clichy centre	0,85-0,90	1,48-1,90	0,49-1,04	0,39-0,49	1,02-1,91	269-459	77-132	291-1 066	92-186	1,66-5,81
	0,89	1,62	0,76	0,45	1,33	328	93	579	164	3,04
Coteaux aval	0,85-0,89	1,47-1,92,	0,44-0,60	0,44-0,48	1,05-1,28	290-421	86-127	376-717	93-176	3,45-5,48
	0,88	1,60	0,52	0,45	1,22	355	112	517	147	3,97
Clichy aval	0,83-0,88	1,44-1,78	0,54-0,71	0,39-0,49	0,82-1,52	272-386	76-158	337-1 415	61-207	1,80-4,74
	0,86	1,54	0,64	0,40	1,22	358	115	668	118	2,82
OPUR	0,84-0,90	1,47-1,89	0,47-0,83	0,39-0,48	0,80-2,1	260-476	60-133	308-1 303	78-230	1,34-6,08
	0,88	1,60	0,61	0,44	1,30	329	110	560	135	3,32
Marais ⁽¹⁾ (1996 - 1997)	0,78-0,92	1,34-2,09	0,52-1,05	-	1,00-2,14	345-633	48-73	648-948	255-2713	< LD-10,2
	0,86	1,64	0,78	-	1,80	414	60	751	716	< LD (*)

(1) Gromaire (1998); Garnaud (1999) et Gonzalez (2001), (2 et 3) Ahyerre (1999) et Rocher et al. (2004), (4) Rocher et al. (2003).

IV. Conclusions

Cet article synthétise les principaux résultats de la caractérisation des effluents de temps de sec. Les investigations permettent de répondre à plusieurs interrogations sur la variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant dans le réseau d'assainissement unitaire parisien :

- La production d'eaux usées rapportée au nombre d'équivalent azote (EHN) est relativement homogène sur la zone OPUR et s'élève, en médiane, à 409 l.EHN⁻¹.
- En dépit de quelques particularités, les concentrations et les flux s'avèrent comparables entre les différents bassins versants et reflètent de manière générale des distributions homogènes sur chacun des six bassins versants. Ce résultat atteste dans l'ensemble de la relative homogénéité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps sec pour les échelles spatiales considérées et indique que les concentrations et les flux en polluants n'évoluent pas pour les échelles spatiales considérées (de 42 à 2 580 ha).
- Quel que soit le paramètre considéré, une variabilité d'une campagne de temps sec à une autre plus ou moins importante est observée. Cette variabilité est modérée pour les MES, les MVS et la pollution organique, mais demeure plus importante pour les métaux lourds et les hydrocarbures, et en particulier sur quelques sites. Cette caractéristique met en évidence des apports ponctuels mais non systématiques pour ces éléments, probablement imputables aux activités professionnelles.
- Dans les eaux usées de temps sec, les particules en suspension s'avèrent le principal vecteur des matières oxydables, du Cu, du Pb, des HAP et dans une moindre mesure de la pollution en Cd, Zn et HA. La répartition dissous - particulaire apparaît relativement stable entre l'amont et l'aval de l'observatoire pour tous les paramètres polluants.

Cet article fournit plusieurs nouveaux éléments de réflexion sur l'évolution spatiale des polluants transitant par temps sec dans le réseau d'assainissement parisien. Ces informations s'avèrent indispensables pour parfaire la compréhension des flux de polluants générés lors d'épisodes pluvieux.

V. Remerciements

Les auteurs remercient pour leur contribution l'Agence de l'Eau Seine – Normandie (AESN), le Syndicat Interdépartemental de l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP), la municipalité de Paris. L'équipe du CEREVE tient également à remercier vivement Sylvain Chastrusse pour son aide considérable.

V.I. Bibliographie

AHYERRE M. (1999). "Bilan et mécanismes de migration de la pollution organique en réseau d'assainissement unitaire." Thèse de doctorat, Hydrologie, Hydrogéologie, Géostatique et Géochimie, Université Paris VI, 250 p.

CHEBBO G. (1992). "Solides des rejets pluvieux urbains: caractérisation et traitabilité." Thèse de doctorat, Sciences et Technique de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 413 p.

CHEBBO G., GROMAIRE M. C., MOILLERON R. et VARRAULT G. (2006). "OPUR : un observatoire des Polluants Urbains en Ile-de-France." Numéro spécial Techniques Sciences et Méthodes.

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

GASPERI J. (2006). "Variabilité spatiale des caractéristiques et des origines de la pollution en hydrocarbures transitant dans le réseau d'assainissement parisien." Thèse de doctorat, Sciences et Technique de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. En cours.

GONZALEZ A. (2001). "Transport et distribution des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques dans le bassin expérimental du Marais à Paris." Thèse de doctorat, Sciences et Technique de l'Environnement, Université Paris 12, 313 p.

GROMAIRE M. C. (1998). "La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : origines et caractéristiques." Thèse de doctorat, Sciences et Technique de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 507 p.

KAFI-BENYAHIA M., GROMAIRE M. C. et CHEBBO G. (2004). "Représentativité des prélèvements par préleveurs automatiques dans un réseau d'assainissement unitaire : cas d'OPUR." Colloque d'Hydrotechniques, 179^e session du Comité Scientifique et Technique, 117-126.

KAFI-BENYAHIA M. (2006). "Variabilité spatiale des caractéristiques et des origines de la pollution de temps de pluie en réseau d'assainissement unitaire." Thèse de doctorat, Sciences et Technique de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 482 p.

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

THOBURN B. (1984). "Kjeldhal, the man, the method and the Carlsberg laboratory." *Anal. Proc.*, vol. 21, 210-214.

TUKEY J. W. (1977). "Exploratory data analysis". *Adison-Wesley, Reading, Massachusetts*.

VINNERAS B., JONSSON H. (2002). "The performance and potential of faecal separation and urine diversion to recycle plant nutrients in household wastewater." *Biores. Techn.*, vol. 84, n°3, 275-282.

III.2 Conclusions relatives à la variabilité spatiale des hydrocarbures

La précédente étude a été menée sur la variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps sec dans le réseau d'assainissement. Elle synthétise pour les 12 paramètres étudiés les principaux résultats obtenus. Les conclusions relatives aux hydrocarbures sont ici rappelées et complétées.

➤ Concentrations totales et individuelles en hydrocarbures

Les concentrations totales en HA et en HAP se sont avérées statistiquement comparables sur chacun des six bassins versants (test KW^2 , $\alpha = 0,05$). Les concentrations médianes varient de 34 à 65 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour les HA et de 0,47 à 0,96 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour les HAP (Figure III.3). Pour les HAP, les concentrations observées sur la zone OPUR sont comparables à celles mentionnées par Rule *et al.* (2005) (0,4 – 1,6 $\mu\text{g.l}^{-1}$) ou Jiries *et al.* (2000) (0,5 – 1,3 $\mu\text{g.l}^{-1}$).

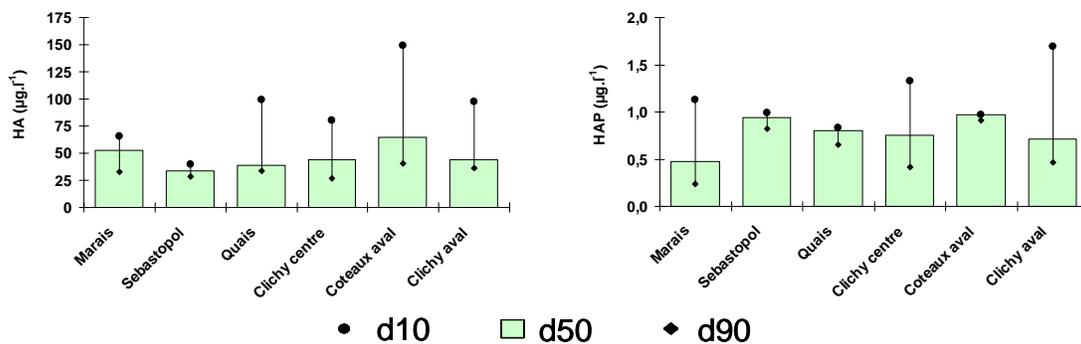


Figure III.3 : Concentrations en HA et en HAP des eaux usées à l'exutoire des bassins versants de la zone OPUR

Une approche identique a été effectuée sur les composés individuels. A l'instar des concentrations totales, l'analyse statistique révèle que les différences de distributions des concentrations individuelles ne sont pas significatives entre les six bassins versants de l'observatoire (test KW, $\alpha = 0,05$). Ce résultat suggère que les concentrations individuelles en HA ou en HAP sont homogènes pour les échelles spatiales considérées (de 42 à 2 580 ha). Ainsi, les concentrations individuelles en HA (*n*-alcanes de C10 à C33) et en HAP (16 HAP de l'US-EPA) ont été représentées pour l'ensemble de la zone OPUR sur la Figure III.4.

Les concentrations individuelles médianes en HA varient de 0,09 à 4,19 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Les composés de haut poids moléculaire reflètent les concentrations individuelles les plus élevées puisque ces dernières atteignent, en médiane, 1,96, 2,37, 4,19, 1,29 et 1,85 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour les *n*-alcanes C27, C28, C29, C30 et C31. Pour les HAP, les concentrations médianes varient entre 0,004 et 0,097 $\mu\text{g.l}^{-1}$. De manière générale, le B(b)F, le Fluo et le P (0,083, 0,077 et 0,068 $\mu\text{g.l}^{-1}$, respectivement) ont été identifiés comme les composés majoritaires. La somme des six HAP classés par le Centre International de Recherche sur le Cancer comme des cancérigènes probables ou possibles pour l'homme (B(a)P, B(a)A, D(ah)A, B (b)F, B(k)F et IP) est égale, en médiane, à 0,217 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Par ailleurs, les concentrations en HAP des eaux usées peuvent être comparées aux recommandations de la législation européenne pour les eaux destinées à la consommation humaine (décret n°2001-1220). Considérant 5 HAP (B(b)F, B(k)F, B(a)P, BPer et IP), ce décret recommande une concentration inférieure à 0,1 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Dans les eaux usées de

² Le test KW correspond au test statistique non paramétrique de Kruskal et Wallis (KW), utilisé au seuil de signification $\alpha = 0,05$. Ce test permet d'appréhender la variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps sec dans le réseau d'assainissement.

temps sec, la concentration médiane des 5 composés ($0,207 \mu\text{g.l}^{-1}$) dépasse nettement cette recommandation.

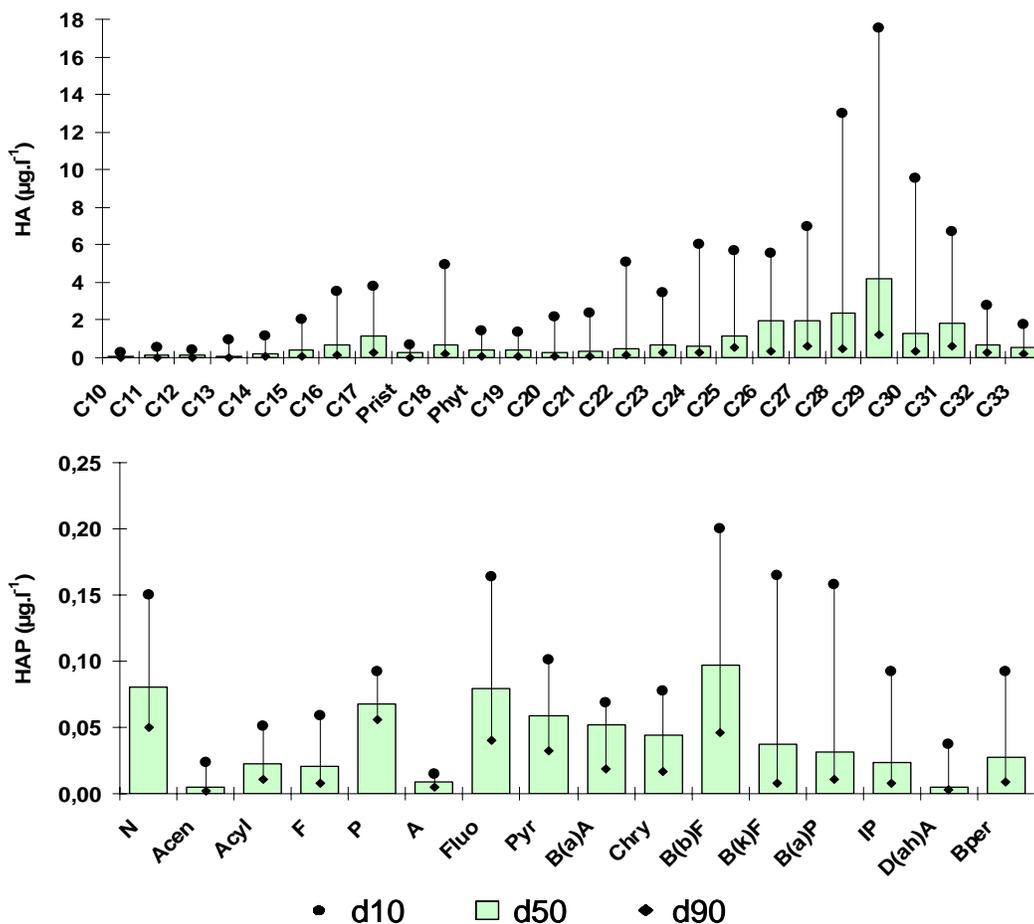


Figure III.4 : Concentrations individuelles en HA et en HAP des eaux usées au sein de la zone OPUR

➤ *Flux par équivalent homme azote en hydrocarbures*

Les flux en HA et en HAP rapportés au nombre d'équivalent homme azote (EHN) se sont avérés statistiquement comparables sur chacun des six bassins versants (test KW, $\alpha = 0,05$). Les flux médians ont été respectivement estimés entre 13 et 21 mg.EHN^{-1} pour les HA et entre 0,17 et 0,37 mg.EHN^{-1} pour les HAP (Figure III.5).

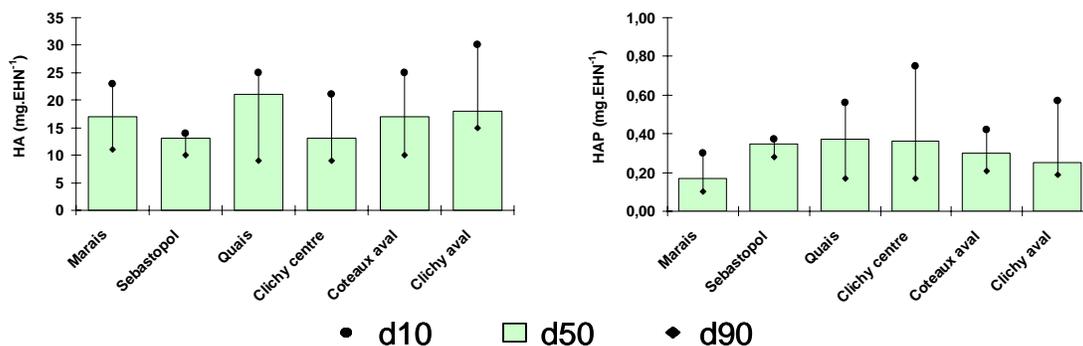


Figure III.5 : Flux par EHN en HA et en HAP des eaux usées à l'exutoire des six bassins versants de l'observatoire

L'homogénéité des flux sur l'ensemble de la zone OPUR suggère que ces derniers sont corrélés au nombre d'équivalent homme azote. Afin d'exprimer cette corrélation, les flux en $\text{mg}\cdot\text{j}^{-1}$ ont été exprimés en fonction du nombre d'équivalent (EHN) :

$$(1) \text{ Flux HA } (\text{mg}\cdot\text{j}^{-1}) = 19,33 \times \text{EHN} \text{ avec } R^2 = 0,862$$

$$(2) \text{ Flux HAP } (\text{mg}\cdot\text{j}^{-1}) = 0,34 \times \text{EHN} \text{ avec } R^2 = 0,881$$

Ces deux équations démontrent que les flux journaliers en HA et HAP sont significativement corrélés au nombre d'équivalent homme azote (test t, $\alpha = 0,05$). Ces résultats constituent une information intéressante et peuvent s'avérer particulièrement utiles pour les gestionnaires du réseau dans l'estimation des flux de polluants. Cependant, il est nécessaire de valider pour d'autres bassins versants les corrélations observées. Ces dernières sont susceptibles de varier selon les caractéristiques du réseau d'assainissement.

➤ *Répartition dissous – particulaire des hydrocarbures dans les eaux usées*

Aucune évolution spatiale significative de la répartition dissous – particulaire ne peut être mise en évidence entre les différents bassins versants (test KW, $\alpha = 0,05$) (Figure III.6). Dans les eaux usées de temps sec, les particules en suspension s'avèrent le principal vecteur des HAP (88 %) et dans une moindre mesure des HA (58 %).

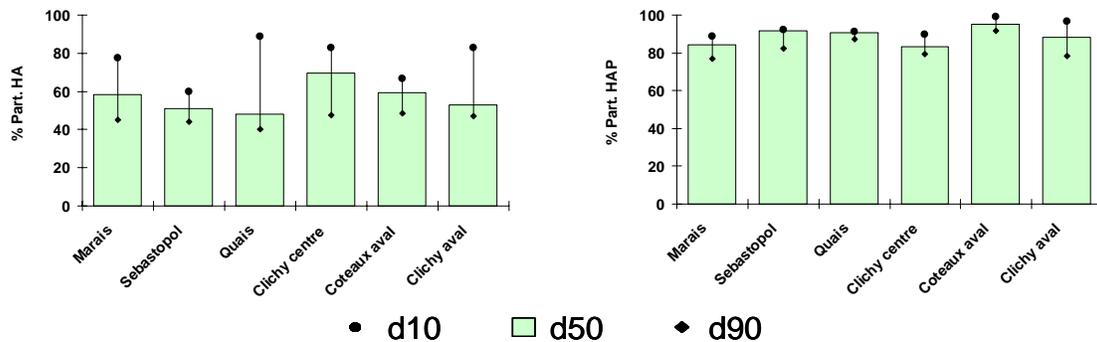


Figure III.6 : Pourcentage particulaire en HA et en HAP des eaux usées à l'exutoire des six bassins versants

Afin d'évaluer si chaque composé reflète une répartition dissous – particulaire similaire, la proportion particulaire de chaque composé a été représentée sur la Figure III.7. Qu'il s'agisse des HA ou des HAP, la figure met clairement en exergue l'augmentation de la proportion particulaire en fonction du poids moléculaire et de l'hydrophobicité du composé. Pour les *n*-alcanes, la proportion particulaire médiane évolue de 20 % pour l'alcane C10 à 80 % pour les composés de haut poids moléculaires. Pour les HAP, les composés les plus volatils tels que le N (11 %), l'Acen (32 %), l'Acyl (40 %) sont majoritairement sous forme dissoute, contrairement aux autres composés majoritairement sous forme particulaire (de 68 % pour le F à 95 % pour le B(b)F). La variabilité de la répartition dissous – particulaire est plus importante pour les *n*-alcanes que pour les HAP. Par ailleurs, et au sein de chaque famille de composé, la variabilité de la répartition dissous – particulaire des composés de bas poids moléculaire est plus importante que celle observée pour les composés de haut poids moléculaire.

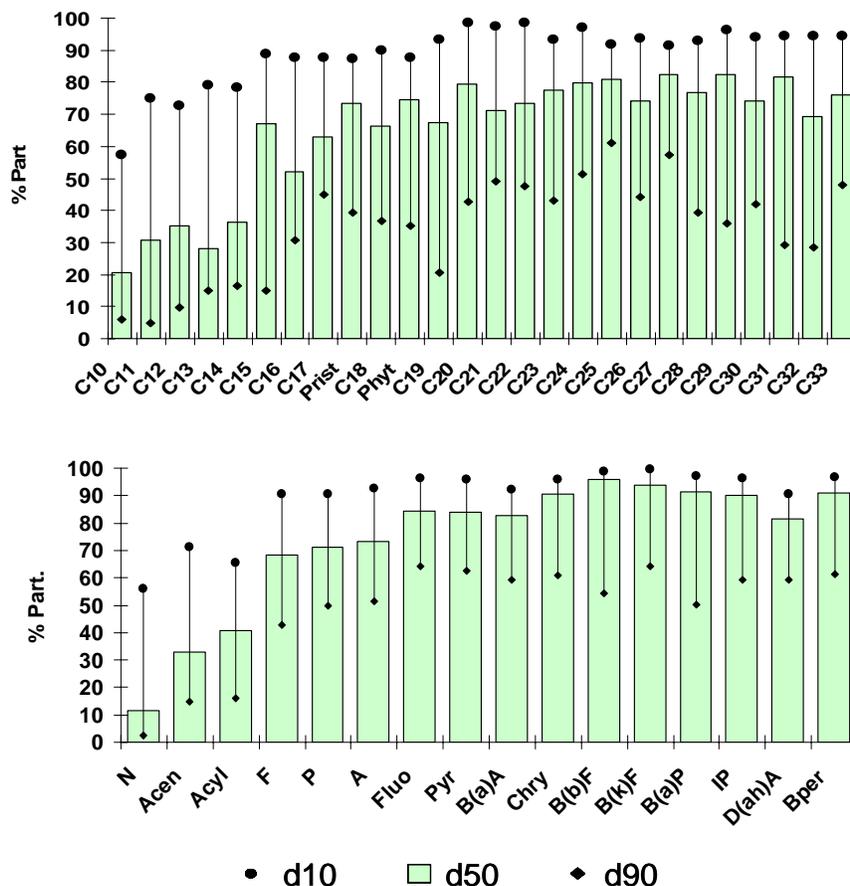


Figure III.7 : Pourcentage particulaire des *n*-alcane et des HAP dans les eaux usées sur la zone OPUR

➤ *Teneurs en hydrocarbures des particules véhiculées par les eaux usées*

A l'instar des concentrations, les teneurs en HA et HAP des particules sont homogènes sur l'ensemble de la zone OPUR (test KW, $\alpha = 0,05$). La Figure III.8 synthétise les teneurs en HA et en HAP (d10, d50 et d90) obtenues pour chaque bassin versant. Les teneurs médianes en HA oscillent entre 111 et 164 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et entre 2,17 et 6,47 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour les HAP.

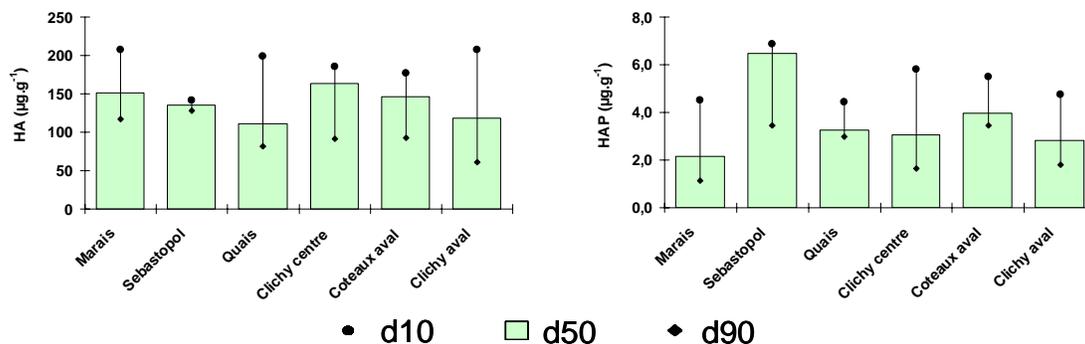


Figure III.8 : Teneurs en HA et en HAP des particules véhiculées par les eaux usées de temps sec à l'exutoire des six bassins versants de l'observatoire

Les teneurs en hydrocarbures s'avèrent comparables aux teneurs observées par Rocher *et al.* (2004) pour la couche organique et le biofilm. Ces dépôts présentent en effet des teneurs en HA (d10 et d90) respectivement égales à 119 et à 262 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le biofilm, et à 55

et à $85 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour la couche organique. Pour les HAP, les teneurs (d10, d50 et d90) mentionnées par Rocher *et al.* (2004a) sont respectivement égales à 2,1, 5,4 et $31,7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour la couche organique et à 0,1, 2,0 et $5,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le biofilm.

➤ *Evolution journalière des concentrations et des teneurs en hydrocarbures*

Le suivi des concentrations en HA ou en HAP au cours de la journée révèle que les concentrations diffèrent ponctuellement au cours de la journée d'un bassin versant à un autre, et se différencient parfois des hydrogrammes pour un à deux sites. Le Tableau III.3 reporte pour chaque site les concentrations maximales et minimales en HA et HAP observées au cours de la journée. De manière générale, les concentrations maximales en HA et en HAP sont observées entre 8h et 11h, alors que les concentrations minimales en HA et HAP sont obtenues lors des tranches nocturnes.

Tableau III.3 : Concentrations minimales et maximales en HA et en HAP des eaux usées de temps sec

Bassin Versant	[HA] _{max} ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	Tranche horaire	[HA] _{min} ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	Tranche horaire	[HAP] _{max} ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	Tranche horaire	[HAP] _{min} ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	Tranche horaire
Marais	60	8h-11h	30	0h-5h	1,5	8h-11h	0,4	0h-5h
Sébastopol	35	8h-11h	25	5h-8h	1,0	8h-11h	0,5	5h-8h
Quais	40	8h-11h	30	5h-8h	1,5	8h-11h	0,5	5h-8h
Coteaux Aval	75	8h-11h	45	5h-8h	1,5	8h-11h	0,6	5h-8h
Clichy Centre	50	11h-18h	30	5h-8h	1,8	11h-18h	0,6	0h-4h
Clichy Aval	45	8h-11h	30	5h-8h	1,3	8h-11h	0,7	4h-8h

III.3 Etude des distributions aliphatiques et aromatiques

Cette partie est consacrée à l'étude qualitative de la pollution des eaux usées, en s'appuyant sur les distributions en HA et en HAP. L'étude des distributions en hydrocarbures comporte un double intérêt. Le premier réside dans l'identification de l'origine de la contamination en hydrocarbures. Puisque chaque source génératrice d'hydrocarbures reflète une signature spécifique, l'étude des spectres aliphatiques et aromatiques permet d'identifier l'origine de la contamination.

Le second intérêt de l'étude qualitative est de mieux cerner les processus de transfert et de stockage de ces micropolluants en réseau d'assainissement. En effet, la comparaison des différentes signatures permet de visualiser les liens existant entre les sources génératrices d'hydrocarbures, les VIRAs, les effluents transitant à l'exutoire ou bien encore les dépôts présents au sein du réseau.

III.3.1 Etude des distributions via les indices

➤ *Bibliothèque de spectres*

Un des objectifs est d'identifier l'origine de la contamination à l'aide des différents indices recensés dans la littérature. Ces indices permettent généralement de discriminer plus ou moins finement les sources biologiques, pétrolières et pyrolytiques. Toutefois, et afin d'affiner cette discrimination, il est nécessaire de disposer de données précises sur chaque source génératrice d'hydrocarbures.

Les études environnementales s'appuient préférentiellement sur les HAP pour identifier l'origine de la contamination. Plusieurs études ont recensé puis étudié dans ce but les principales sources en milieu urbain (Tableau III.4) (Takada *et al.*, 1990 ; Ngabe *et al.*, 2000 ; Brown et Peake, 2006). Ces investigations permettent ainsi de disposer d'une véritable bibliothèque de spectres des différentes sources urbaines. Cette bibliothèque se révèle particulièrement utile dans l'identification des sources de contamination.

Tableau III.4 : Indices aromatiques des sources potentielles de contamination

Sources ^(*)	HAPM (%)	LMW/HMW	Fluo/Pyr	P/A	B(a)A/Chry
Asphalte	Chry (16 %)	0,52	1,0	24	0,3
Huile lubrifiante	P (27 %)	0,59	0,43	4,75	0,4
Pneu	N (28 %)	3,75	0,4	1,25	1,0
Carburant	P (15 %)	1,5	1,0	1,0	-
Poussière de rue	Fluo (17 %)	0,20	0,95	6,25	0,8
Aérosols urbains	B(b)F (16 %)	0,14	1,2	7,3	0,6
Gaz d'échappement	P (20 %)	0,83	0,98	11,2	0,7

(*) Références : Takada *et al.*, 1990 ; Ngabe *et al.*, 2000 ; Brown et Peake, 2006

Une telle bibliothèque n'est cependant pas disponible dans la littérature pour les hydrocarbures aliphatiques. Pour pallier ce manque, plusieurs expérimentations ont été initiées au CEREVE afin de constituer une véritable bibliothèque des spectres aliphatiques des principales sources d'hydrocarbures en milieu urbain.

Ainsi, les principales sources génératrices d'hydrocarbures ont été étudiées. Parmi ces sources, figurent les débris végétaux et la matière fécale humaine pour les sources biologiques. Les émissions et les déversements liés au trafic automobile ont été également échantillonnés. Pour les sources pétrolières, les huiles lubrifiantes automobiles (vierge et usagée), les carburants et les résidus pneumatiques ont été considérés. Pour les sources pyrolytiques, les

particules d'échappement, les poussières et les aérosols routiers prélevés sous tunnel ont été collectés. Pour les sources pyrolytiques fixes, les émissions des centrales thermiques à charbon, des incinérateurs d'ordures ménagères (IUOM) et des incinérateurs de boues de station d'épuration (STEP) ont été examinées (Rocher, 2003 ; Azimi, 2004 ; Muller, 2003).

La Figure III.9, en illustrant les distributions relatives (%) de chaque source considérée, synthétise la bibliothèque de spectre ainsi constituée. Les différents indices aliphatiques calculés selon ces distributions sont répertoriés dans le Tableau III.5.

Ces informations dressent pour chaque source une fiche signalétique spécifique. Cette base de données constitue ainsi une véritable « boîte à outils » qui servira dans l'identification de l'origine des HA dans les eaux usées. L'intérêt d'une telle bibliothèque de spectre est également illustré au moyen de la publication présentée en annexe 3 :

Article a : Identification des sources de micropolluants en milieu urbain : Intérêt des hydrocarbures aliphatiques. J. Gasperi, V. Rocher, R. Moilleron, G. Chebbo. *Techniques Sciences et Méthodes* 2006. Sous presse.

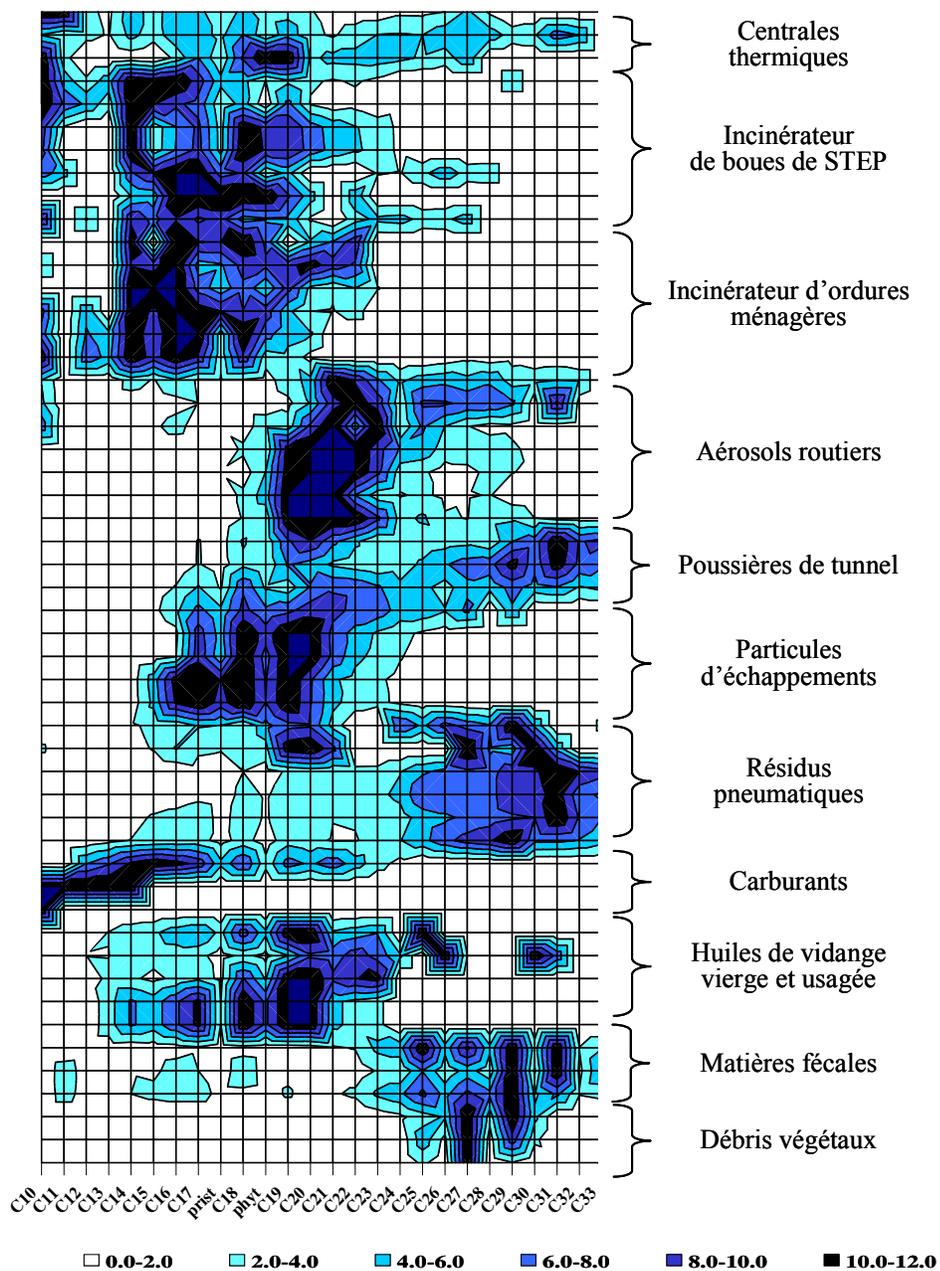


Figure III.9 : Distributions aliphatiques (%) des différentes sources d'hydrocarbures en milieu urbain

Tableau III.5 : Indices aliphatiques médians des sources génératrices d'hydrocarbures, des VIRAs et des dépôts présents au sein du réseau

	n	HAM	%	LMW/ HMW	CPI	Prist/ Phyt	n-C17/ Prist	n-C18/ Phyt	n-alcanes/ C16	n-C17/ n-C29	UCM/ HA	
Sources	Déchets végétaux	4	n-C29	35	0,1	3,7	1,3	2,6	2,2	324	0,02	-
	Matière fécale humaine	3	n-C29	18	0,3	2,3	1,2	5,3	1,4	54	0,2	-
	Huile lubrifiante vierge	3	n-C14	7	1,3	0,9	0,2	5,6	1,8	13	-	240
	Huile lubrifiante usagée	2	n-C20	15	0,5	0,9	0,8	1,9	2,1	23	-	165
	Carburants	3	n-C15	12	2,5	1,0	0,8	2,1	3,1	9	-	8
	Résidus Pneumatiques	4	n-C31	13	0,1	1,2	0,6	1,6	1,6	40	0,1	10
	Particules d'échappement	2	n-C20	11	0,6	1,0	0,5	1,8	2,0	71	64	17
	Poussières tunnel	4	n-C29	17	0,3	1,1	0,7	1,1	0,5	32	0,3	45
	Aérosols routiers	7	n-C20	28	0,1	1,2	0,1	0,5	0,4	157	0,4	5
	Incinérateurs UIOM	8	n-C16	13	4,6	0,7	0,9	1,1	0,9	7	-	-
	Incinérateurs de boues de STEP	6	n-C16	11	3,1	0,7	0,8	2,1	1,4	9	-	-
	Centrales thermiques	2	n-C16	10	1,2	0,8	0,7	2,1	1,5	11	2,3	90
	VIRA	Eff. domestiques stricts	5	n-C29	14	0,1	1,4	0,7	4,8	2,9	36	0,3
Eff. domestiques + garage		6	n-C18	11	1,1	2,0	0,6	2,0	2,6	23	0,5	6,7
Eff. domestiques + restauration		6	n-C29	17	0,2	1,1	0,4	4,1	2,6	102	0,2	3,5
Lavage de la voirie		12	n-C29	18	0,3	1,6	0,8	1,0	0,6	73	0,2	52
Dépôts	Biofilm	17	n-C29	10	0,4	1,1	1,2	1,4	3,9	26	0,3	8,9
	Couche organique	5	n-C29	17	0,5	1,5	1,4	1,9	3,5	27	0,2	7,2
	Dépôt grossier	5	n-C18	10	2,1	1,1	0,9	2,1	2,3	13	2,0	6,9

n = nombre d'échantillon, HAM = hydrocarbure aliphatique majoritaire, % = pourcentage de l'hydrocarbure aliphatique majoritaire, LMW/HMW = ratio massique entre les composés de bas poids moléculaires ($n \leq 20$) et ceux de haut poids moléculaire ($n > 20$), CPI = rapport entre les n-alcanes impairs (nombre impair d'atome de carbone de la chaîne carbonée) et les n-alcanes pairs, Prist/Phyt = rapport entre le pristane et le phytane, n-C17/Prist = ratio entre l'alcane C17 et le pristane, n-C18/Phyt = ratio entre l'alcane C18 et le phytane, n-alcanes/C16 = somme des hydrocarbures aliphatiques sur l'alcane C16, n-C17/n-C29 = ratio entre l'alcane C17 et l'alcane C29, UCM/HA = ratio entre les composés non résolus et la somme des hydrocarbures aliphatiques.

➤ *Cas des hydrocarbures aliphatiques*

La Figure III.10 indique les distributions relatives en HA (%) des eaux usées de temps sec à l'exutoire des six bassins versants de l'observatoire. Les distributions médianes des phases particulières et dissoutes ont été considérées. Les indices aliphatiques (d10, d50 et d90) utilisés pour la caractérisation de la fraction aliphatique sont répertoriés dans le Tableau III.6.

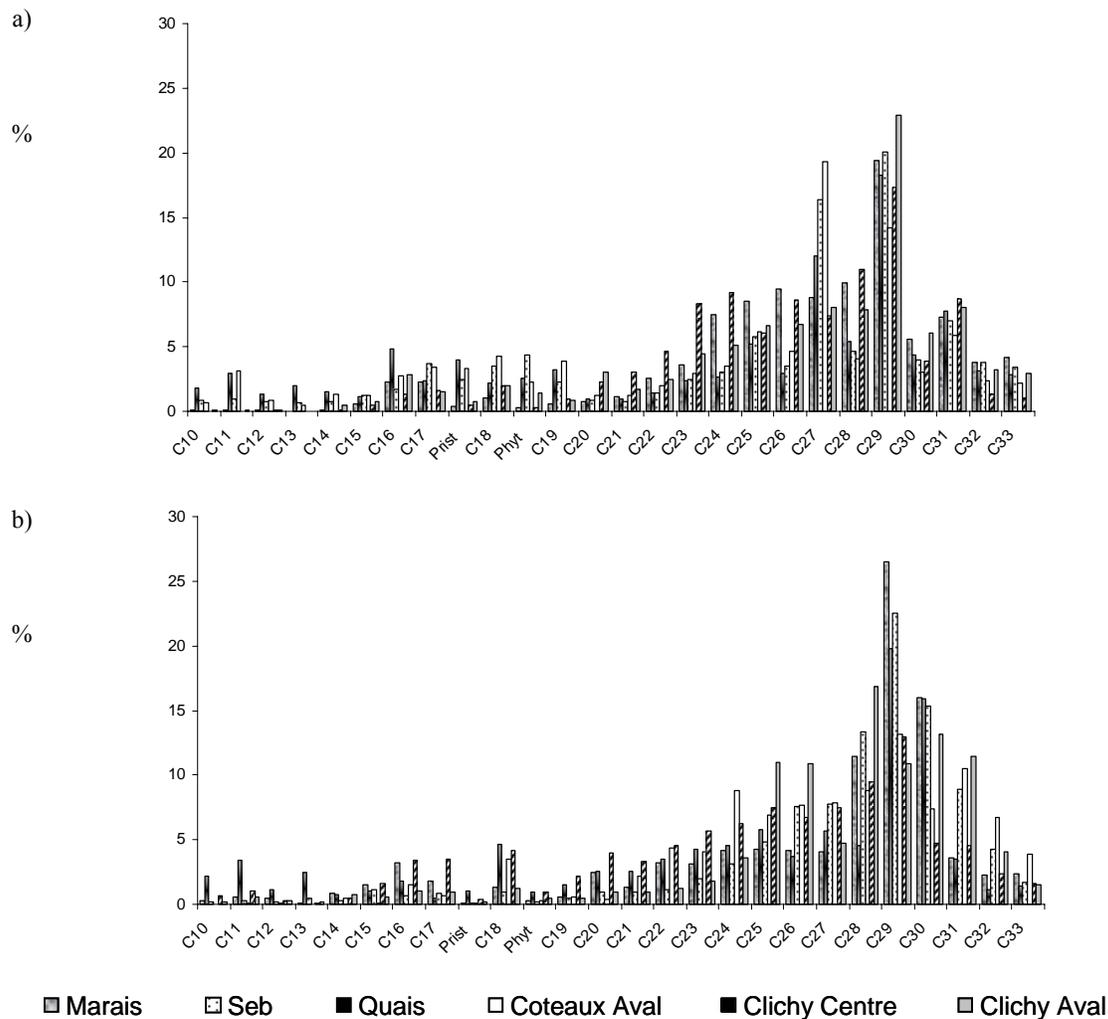


Figure III.10 : Distributions (en %) en HA des phases particulières (a) et dissoutes (b) pour chaque bassin versant de la zone OPUR

L'étude qualitative confirme l'homogénéité spatiale des caractéristiques des hydrocarbures dans le réseau d'assainissement, puisque la Figure III.10 révèle des distributions similaires en *n*-alcanes sur l'ensemble de la zone OPUR. Quelle que soit la phase considérée, les distributions sont caractérisées par un profil bimodal. Une première bosse centrée autour des composés C17-C18, puis une seconde bosse autour des composés C27-C29, sont systématiquement observées. Ces distributions témoignent de la combinaison des apports biologiques et pétroliers. La prédominance des composés de haut poids moléculaire ($0,1 < \text{LMW}/\text{HMW} < 0,7$), la présence prononcée du *n*-C29 ($12 < \% \text{HAM} < 25 \%$) et les indices tels que Prist/Phyt et *n*-C17/*n*-C29 confirment en effet la présence de *n*-alcanes d'origine biologique.

Tableau III.6 : Indices aliphatiques des eaux usées de temps sec sur la zone OPUR

Ratios HA	Phase particulaire			Phase dissoute		
	d10	d50	d90	d10	d50	d90
LMW/HMW	0,10	0,35	0,70	0,10	0,15	0,45
CPI	1,35	1,70	2,05	0,70	0,80	0,95
Prist/Phyt	0,35	0,70	0,90	0,35	0,40	0,85
<i>n</i> -C17/Prist	1,85	2,80	7,10	2,50	8,65	13,40
<i>n</i> -C18/Phyt	1,15	1,60	4,50	2,60	4,90	9,90
<i>n</i> -alcanes/C16	24,5	33,5	55	25	55	137
<i>n</i> -C17/ <i>n</i> -C29	0,1	0,1	1,15	0,1	0,1	0,2
UCM/HA	8,4	10,3	12,7	-	-	-
%UCM	89	91	93	-	-	-

La confrontation des spectres aliphatiques des eaux usées avec les spectres consignés dans la base de données incrimine plus précisément les matières fécales comme source majoritaire de contamination (Tableau III.5 et Tableau III.6). Les composés compris entre *n*-C14 et *n*-C20 et la prédominance des hydrocarbures non résolus ($8,4 < \text{UCM/HA} < 12,7$ et $89 < \% \text{UCM} < 93$) attestent de la présence des entrées pétrolières. L'analyse approfondie du spectre et la confrontation des distributions aliphatiques imputent une partie de cette contamination aux particules d'échappement et dans une moindre mesure aux huiles lubrifiantes.

➤ *Cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques*

La Figure III.11 illustre les distributions relatives (%) des 16 HAP dans les phases particulaire (a) et dissoutes (b) des eaux usées.

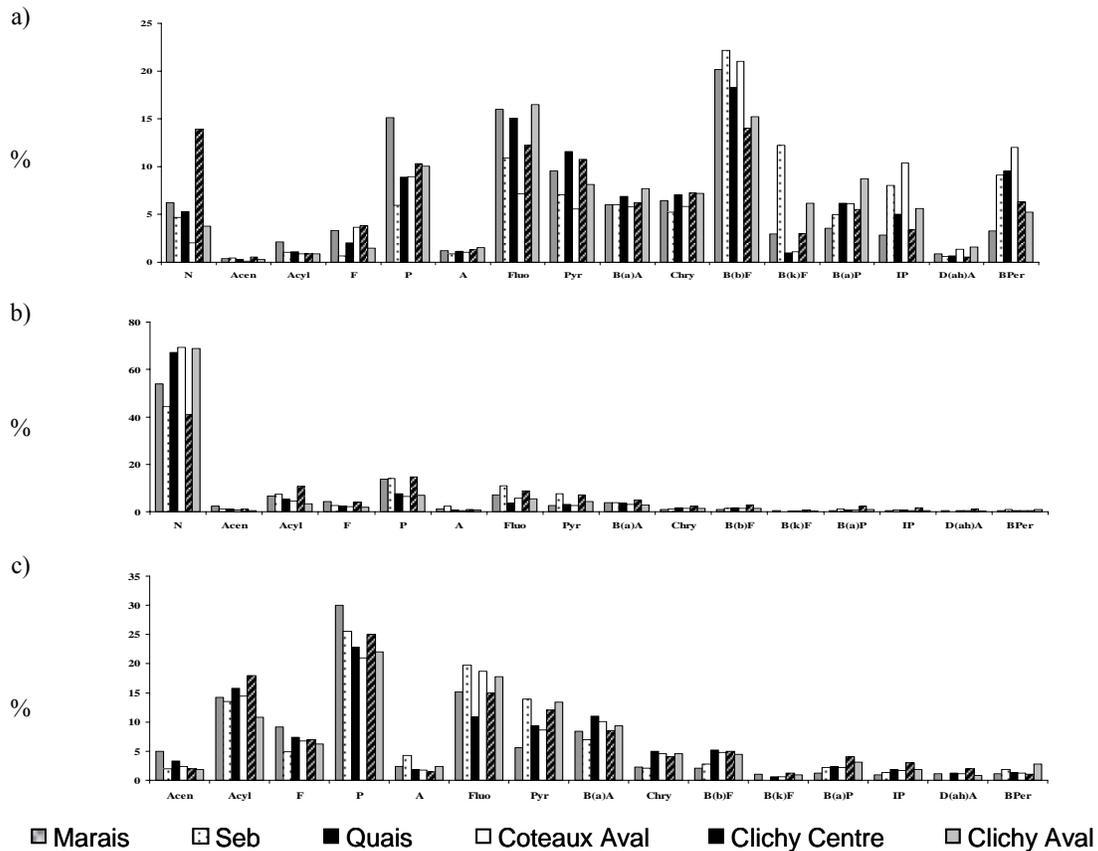


Figure III.11 : Distributions (en %) en HAP des phases particulaire (a) et dissoutes (b et c) pour chaque bassin versant de la zone OPUR

Etant donné la forte contribution du N dans les phases dissoutes, quel que soit le site considéré (50 - 60 %), la Figure III.11c présente les distributions relatives sans ce composé. Les indices HAP sont reportés dans le Tableau III.7.

La Figure III.11 illustre l'homogénéité des distributions en HAP sur l'ensemble des bassins versants de l'observatoire. Ces distributions, caractérisées par la prédominance des HAP de haut poids moléculaire ($0,2 < LMW/HMW < 0,5$), témoignent en premier lieu de la contribution marquée des sources pyrolytiques à la pollution en HAP des eaux usées.

Tableau III.7 : Indices HAP des eaux usées de temps sec sur l'ensemble de la zone OPUR

Ratios HAP	Phase particulaire			Phase dissoute		
	d10	d50	d90	d10	d50	d90
LMW/HMW	0,2	0,3	0,5	2,1	4,5	5,2
P/A	6,7	7,8	9,3	7,3	10,9	12,3
Fluo/Pyr	1,2	1,5	1,9	1,1	1,4	2,5
B(a)A/Chry	0,9	1,0	1,1	1,4	2,1	3,0
IP/B(a)P	0,6	0,8	1,6	0,6	0,8	0,9

Par ailleurs, la présence de composés spécifiques de certaines sources permet d'affiner la détermination. De manière générale, le groupe de HAP constitué du P, Fluo, Pyr et du B(b)F (70 % des HAP totaux dans la phase particulaire) est majoritaire. La présence marquée 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). Outre la prédominance de ce groupe de HAP, la Figure III.11 met en relief les abondances en B(a)A, Chry et BPer (respectivement 6, 7 % et 9 % des HAP totaux pour les phases particulaires). 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 de BPer, reconnu par Cass (1998) comme étant un traceur des échappements automobiles, permet d'incriminer une partie de la contamination en HAP aux particules d'échappement.

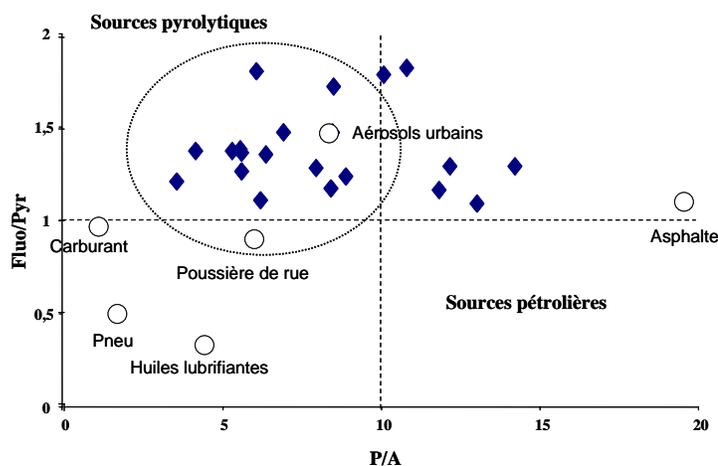


Figure III.12 : Graphe Fluo/Pyr = fn(P/A) des eaux usées de temps sec (n = 30)

Afin de confirmer l'origine majoritairement pyrolytique de la contamination, le graphe Fluo/Pyr = fn(P/A) a été tracé (Figure III.12). Ce dernier confirme l'origine pyrolytique de la contamination puisque 80 % des échantillons sont localisés au sein de la zone pyrolytique.

Malgré la prédominance de la contamination pyrolytique, le ratio IP/B(a)P ($0,6 < \text{IP/B(a)P} < 1,6$) témoigne de traces de contamination pétrolière (Yunker *et al.*, 2003). Au regard des différents indices HAP (Tableau III.4), la contamination en HAP des eaux usées est comparable à celle mentionnée dans la littérature pour les aérosols urbains et la poussière de rue (Takada *et al.*, 1990 ; Ngabe *et al.*, 2000 ; Brown et Peake, 2006).

III.3.2 Etude des distributions via une approche statistique

Cette seconde partie a pour but de mieux cerner les mécanismes de transfert et de stockage des hydrocarbures dans le réseau d'assainissement, en comparant de manière statistique les distributions en hydrocarbures. Dans ce but, une Classification Ascendante Hiérarchique (CAH) a été utilisée afin d'établir des similarités entre différentes distributions.

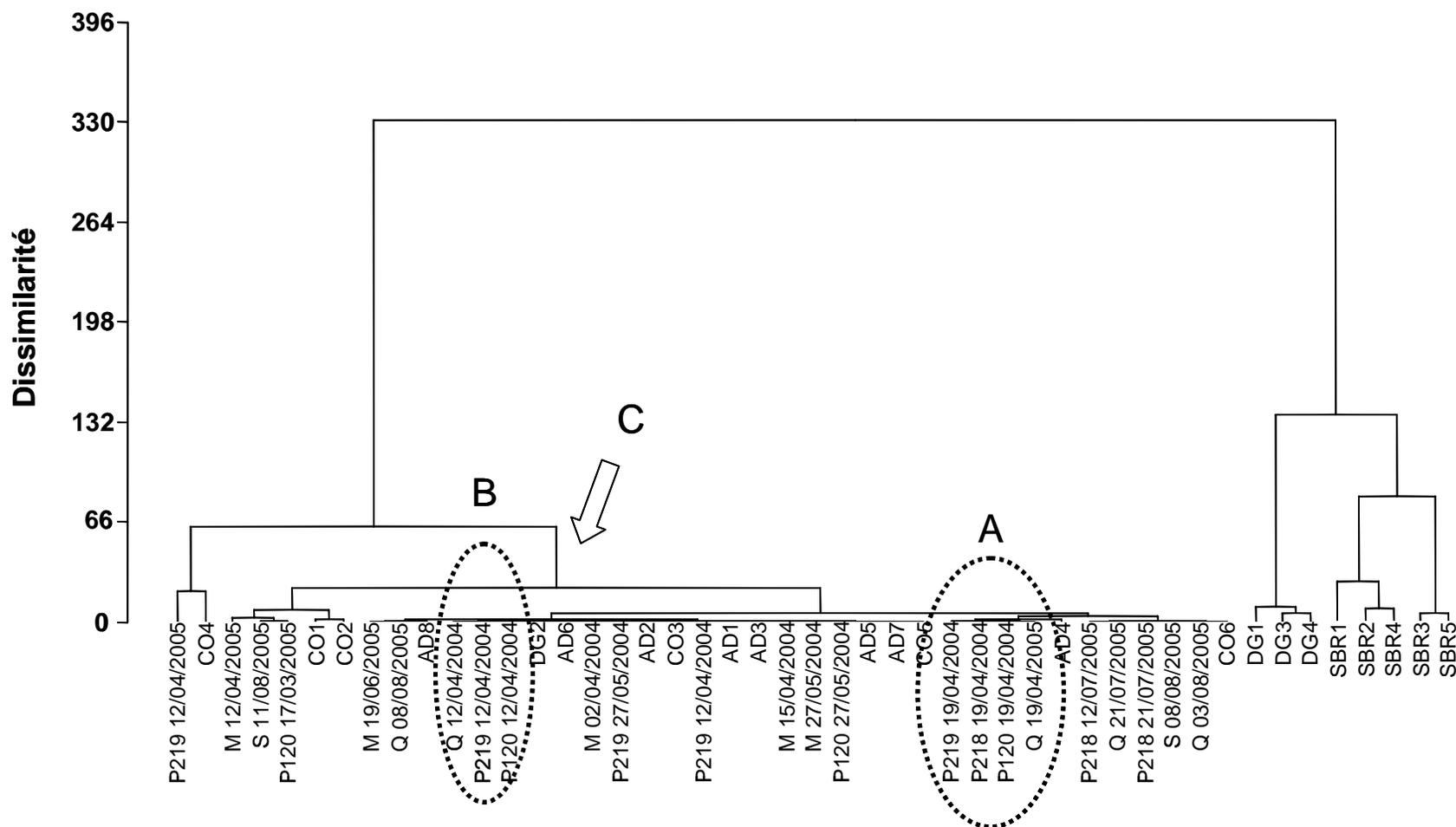
Bien que les distributions en *n*-alcanes soient homogènes sur l'ensemble de la zone OPUR, les indices aliphatiques répertoriés pour les eaux usées de temps sec révèlent une variabilité plus ou moins marquée (Tableau III.5). De manière générale, les ratios d90/d10 sont compris entre 1,4 et 11,5 selon l'indice considéré. En revanche, la variabilité des indices HAP est moins marquée que celle des indices aliphatiques puisque les ratios d90/d10 n'excèdent pas 2,7 (Tableau III.7.). Cette faible variabilité constitue un atout considérable dans une démarche statistique. Ainsi, les distributions en HAP ont donc été considérées dans l'objectif d'améliorer la compréhension des mécanismes de transfert et de stockage des hydrocarbures dans le réseau d'assainissement.

La CAH, illustrée sur la Figure III.13, a été réalisée à partir des teneurs en HAP des dépôts du réseau (couche organique (CO), dépôts grossiers (DG) et sédiments de bêche de relevage (SBR)), des eaux usées de temps sec à l'exutoire des bassins OPUR, ainsi que celles des apports domestiques (AD). Le but de la CAH est d'obtenir une classification automatique des individus (CO, DG, SBR, AD et eaux usées) en fonction des données statistiques considérées. Dans notre étude, les teneurs des 16 HAP analysés définissent les 16 variables.

Un vocabulaire assez précis est utilisé pour cette approche :

- Les individus forment des classes à un seul élément
- Le regroupement de 2 classes forme un nœud

L'indice de niveau d'un nœud est défini par la distance entre les 2 classes formant ce nœud. Il permet de mesurer et de représenter l'importance de la différence entre ces 2 classes, et exprime ainsi la dissimilarité. En résumé, un coefficient de dissimilarité élevé induit une forte dissimilarité entre les individus considérés. Inversement, un coefficient de dissimilarité faible implique que les individus présentent de fortes ressemblances.



M = Marais, S = Sébastopol, Q = Quais, P219 = Clichy centre, P218 = Coteaux aval et P120 = Clichy aval

Figure III.13 : Classification ascendante hiérarchique avec les teneurs en HAP des dépôts du réseau (CO, DG, SBR), des apports domestiques (AD) et des eaux usées de temps sec à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR

A partir du dendrogramme obtenu (Figure III.13), plusieurs informations sur les mécanismes de transfert et de stockage des hydrocarbures en réseau d'assainissement sont mises en exergue :

- L'homogénéité des distributions en HAP des eaux usées est apparente. Quel que soit le site considéré, l'ensemble des distributions des eaux usées de temps sec présente une faible dissimilarité. Ce résultat confirme l'homogénéité spatiale des distributions sur l'ensemble de la zone OPUR.
- Quelques particularités apparaissent cependant au sein des distributions des eaux usées de temps sec. Les distributions relatives des eaux usées échantillonnées le 12 et le 19/04/2004 (groupes A et B, Figure III.13) présentent respectivement entre elles une plus faible dissimilarité comparativement aux autres campagnes de temps sec. Cette caractéristique démontre l'homogénéité des distributions entre les sites pour un même jour et confirme ainsi que la variabilité temporelle est supérieure à la variabilité spatiale.
- Le dendrogramme établit également la similarité entre les distributions des eaux usées et celles des apports domestiques. A l'image du premier article de ce chapitre, ce résultat démontre qu'un lien étroit entre les effluents domestiques et les eaux usées de temps sec existe.
- La CAH permet ensuite de constater la similarité des distributions en HAP entre les eaux usées et la couche organique (CO). Ce résultat confirme que la couche organique résulte de la décantation d'une partie des matières en suspension des eaux usées en période de temps sec (Ahyerre, 1999 ; Oms, 2003).
- Enfin, cette approche oppose les distributions des eaux usées à celles des dépôts grossiers (DG). Cette observation constitue une information importante puisque la dissimilarité entre les eaux usées et le DG révèle que ce dépôt ne peut résulter de la décantation des MES des eaux usées. Au contraire, les distributions du DG reflètent une certaine similarité avec les distributions observées pour les sédiments contaminés par les eaux de ruissellement (ou sédiments de bêche de relevage). Ces observations traduisent très probablement l'impact des eaux de ruissellement et/ou des eaux de lavage sur la contamination du dépôt grossier.
- Le DG n°2 constitue un cas particulier (C, Figure III.13). Sa position, au sein des eaux usées de temps sec, résulterait d'un mauvais échantillonnage. En effet, ce dépôt grossier a été échantillonné avec un peu de couche organique, influençant ainsi sa distribution. La teneur en matière organique de cet échantillon, anormalement élevée pour un échantillon de dépôt grossier, confirme cette hypothèse.

Au-delà d'illustrer parfaitement le potentiel d'une approche statistique, la Figure III.13 délivre de nombreuses informations sur la dynamique des hydrocarbures en réseau d'assainissement. Cette CAH met clairement en exergue le lien étroit existant entre les apports domestiques, les eaux usées de temps sec et la couche organique. D'autre part, elle suggère que le dépôt grossier résulte non de la décantation des MES des eaux usées, mais des particules introduites dans le réseau via les eaux de ruissellement. D'autres distributions telles que celles attribuées aux sources génératrices d'hydrocarbures en milieu urbain pourraient être ajoutées à celles déjà étudiées. Cet axe pourrait constituer l'un des prochains objectifs du travail sur les hydrocarbures.

IV CONCLUSIONS SUR L'INTRODUCTION ET LE TRANSFERT DES HYDROCARBURES PAR TEMPS SEC DANS LE RESEAU PARISIEN

La compréhension du transfert des micropolluants dans un réseau d'assainissement unitaire suppose que l'on connaisse précisément les modes d'introduction de ces polluants dans le réseau. Les investigations menées sur les apports domestiques et les eaux de lavage de la voirie ont permis d'estimer les concentrations en hydrocarbures et d'évaluer les flux en hydrocarbures pénétrant quotidiennement dans le réseau d'assainissement via ces VIRAs. A l'échelle du bassin versant du Marais, les quantités d'hydrocarbures véhiculées par les effluents domestiques et les eaux de lavage de la voirie sont reportées sur la Figure III.14.

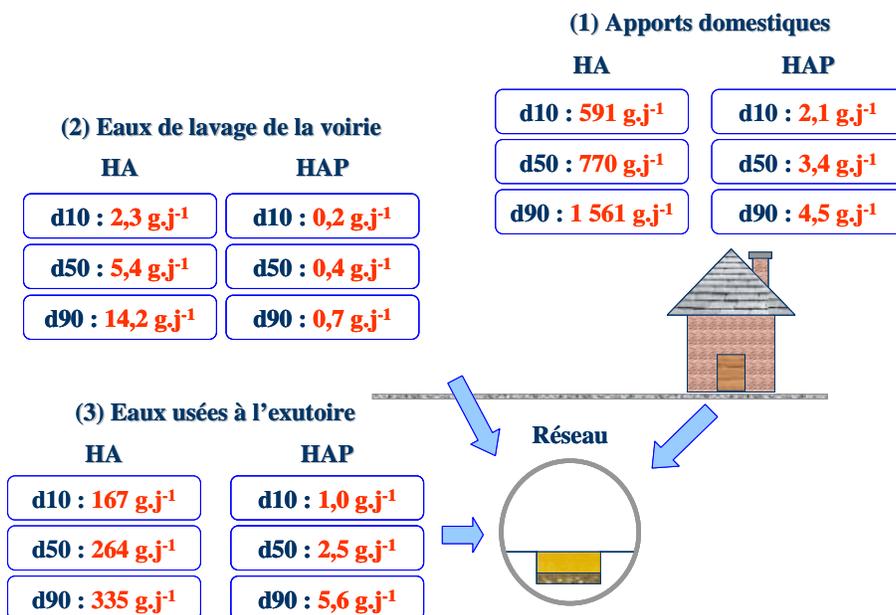


Figure III.14 : Flux en HA et HAP introduits quotidiennement dans le réseau via les apports domestiques et les eaux de lavage de la voirie à l'échelle du bassin versant du Marais

Les investigations soulignent l'importance des apports domestiques dans la contamination en hydrocarbures des eaux usées de temps sec. L'étude qualitative, en démontrant que les distributions en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques des effluents sont similaires à celles des eaux usées, confirme le rôle majeur de ces effluents. Ce résultat est primordial dans la mesure où il pointe non plus exclusivement les activités industrielles, jusqu'alors considérées comme les sources quasi-exclusives d'hydrocarbures, mais incrimine également les apports domestiques. A l'échelle du bassin versant du Marais, ces informations offrent une vision globale des flux introduits dans le réseau d'assainissement.

L'étude de la variabilité spatiale des caractéristiques des hydrocarbures transitant par temps sec dans le réseau d'assainissement révèle, quant à elle, que :

- Les concentrations, les flux et les teneurs totales ou individuelles en HA et en HAP s'avèrent statistiquement comparables sur chacun des six bassins versants. Ce résultat démontre l'homogénéité spatiale des caractéristiques des hydrocarbures transitant par temps sec pour les échelles spatiales considérées (de 42 à 2 580 ha). En outre, les flux en HA et en HAP s'avèrent statistiquement corrélés au nombre d'équivalent homme azote (Figure III.15).

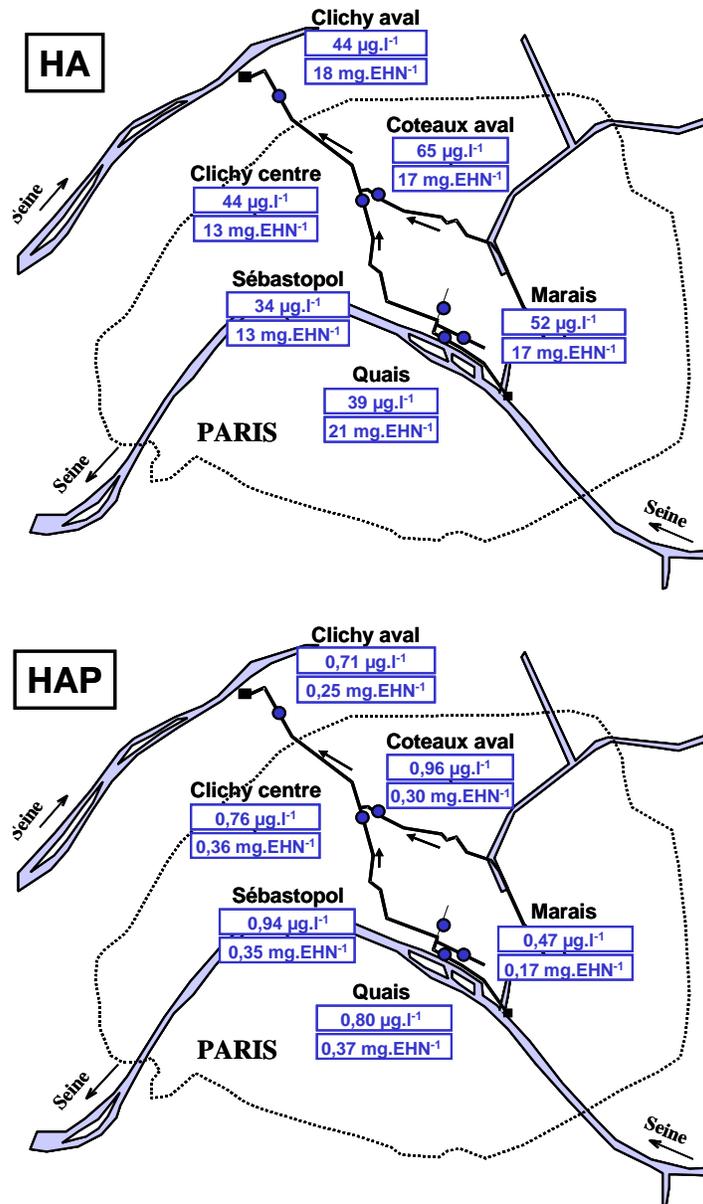


Figure III.15 : Concentrations et flux en HA et en HAP moyens journaliers des eaux usées à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR

- Aucune évolution spatiale significative de la répartition particulière ne peut être mise en évidence entre les différents bassins versants. Dans les eaux usées de temps sec, les particules en suspension s'avèrent le principal vecteur des HAP (88 %) et dans une moindre mesure des HA (58 %). Cependant, la proportion particulière varie selon le composé individuel considéré. Pour les HA et les HAP, elle augmente en fonction du poids moléculaire et de l'hydrophobicité du composé.
- Le suivi des concentrations en HA ou en HAP au cours de la journée révèle que les concentrations diffèrent ponctuellement au cours de la journée d'un bassin versant à un autre et se différencient parfois des hydrogrammes pour un à deux sites. Cette caractéristique met en évidence des apports ponctuels mais non systématiques pour les hydrocarbures. Des futures recherches devraient permettre d'affirmer si ces apports sont

imputables à des activités professionnelles, à des perturbations ou à des travaux effectués au sein du réseau.

L'étude des distributions en HA et en HAP atteste également de la similarité des distributions sur l'ensemble des bassins versants de la zone OPUR. Les distributions aliphatiques témoignent de la combinaison des apports biologiques et pétroliers. Les distributions aromatiques des eaux usées reflètent, quant à elles, une contamination majoritairement pyrolytique avec des traces de contamination pétrolière.

Les approches quantitative et qualitative mettent en exergue l'homogénéité spatiale des caractéristiques des hydrocarbures transitant par temps sec dans le réseau d'assainissement parisien. Pour des bassins versants relativement comparables en termes d'occupation des sols, ces résultats démontrent que la qualité des eaux usées de temps sec demeure relativement homogène entre l'amont (en l'occurrence à partir du bassin versant du Marais) et l'aval d'un grand bassin versant urbain. Des investigations complémentaires menées sur des différents bassins versants aux caractéristiques diverses (occupation des sols, activité industrielle, caractéristiques du réseau, etc.) devraient permettre d'affirmer si les conclusions observées sont spécifiques aux bassins versants de la zone OPUR ou au contraire sont généralisables aux réseaux d'assainissement unitaires.

PARTIE IV : INTRODUCTION ET TRANSFERT DES HYDROCARBURES PAR TEMPS DE PLUIE

Regards de chaussées : Portugal



(<http://www.manhole-covers.net>)

*« Douter de tout ou tout croire sont deux solutions également commodes,
qui l'une et l'autre nous dispensent de réfléchir »*

*- Henri Poincaré -
Mathématicien français (1854 - 1912)*

Partie IV : Introduction et transfert des hydrocarbures par temps de pluie

I	INTRODUCTION.....	160
II	ETUDE DES VIRA DE TEMPS DE PLUIE.....	162
II.1	Le ruissellement de toitures	162
II.2	Le ruissellement de chaussées	164
II.3	Conclusions sur les VIRA de temps de pluie.....	166
III	VARIABILITE SPATIALE DES CARACTERISTIQUES DES HYDROCARBURES TRANSITANT PAR TEMPS DE PLUIE DANS LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT PARISIEN	167
III.1	Variabilité spatiale de l'ensemble des paramètres polluants étudiés	167
	Variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. <u>J. Gasperi</u> , M. Kafi-Benyahia, C. Lorgeoux, R. Moilleron, M. C. Gromaire, G. Chebbo. <i>Techniques Sciences et Méthodes 2006</i> . Sous presse.	
III.2	Conclusions spécifiques à la variabilité spatiale des hydrocarbures	184
III.3	Etude des distributions en hydrocarbures des effluents unitaires	190
III.4	Vitesses de sédimentation des HAP particuliers des effluents unitaires.....	197
	Distribution of PAHs within the sewage settling velocity grading curve. <u>J. Gasperi</u> , C. Lorgeoux, R. Moilleron, G. Chebbo. <i>Water Research</i> . En préparation.	
IV	CONTRIBUTIONS DES EAUX USEES, DES EAUX DE RUISSELLEMENT ET DE L'EROSION DES STOCKS AUX FLUX D'HYDROCARBURES DE TEMPS DE PLUIE	208
IV.1	Méthodologie	208
IV.2	Contributions aux flux de temps de pluie	210
IV.3	Nature des particules érodées.....	213
IV.4	Conclusions sur les contributions des trois sources de pollution aux flux d'hydrocarbures de temps de pluie.....	214
V	CONCLUSIONS SUR L'INTRODUCTION ET LE TRANSFERT DES HYDROCARBURES PAR TEMPS DE PLUIE DANS LE RESEAU PARISIEN.....	216

I INTRODUCTION

Comme précédemment réalisé par temps sec, cette partie a pour objectif de mieux cerner l'introduction et le transfert des hydrocarbures par temps de pluie dans le réseau d'assainissement. Dans ce but, les Voies d'Introduction dans le Réseau d'Assainissement (VIRA) de temps de pluie, à savoir les eaux de ruissellement de toitures ou de chaussées, et les effluents unitaires de temps de pluie à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR ont été étudiées. La Figure IV.1 schématise les principales étapes de ce chapitre.

1) Contrairement aux VIRA de temps sec, pour lesquelles aucune investigation n'a été réalisée, plusieurs études ont déjà été menées sur les VIRA de temps de pluie au cours du programme OPUR (Gonzalez, 2001 ; Moilleron *et al.*, 2002 ; Rocher *et al.*, 2004b). L'étape 1 analyse les différentes informations obtenues sur les eaux de ruissellement de chaussées et de toitures au cours de ces études. Cette étape a pour objectif de fixer les niveaux de contamination des eaux de ruissellement afin de mieux cerner l'introduction puis le transfert par temps de pluie des hydrocarbures dans le réseau d'assainissement.

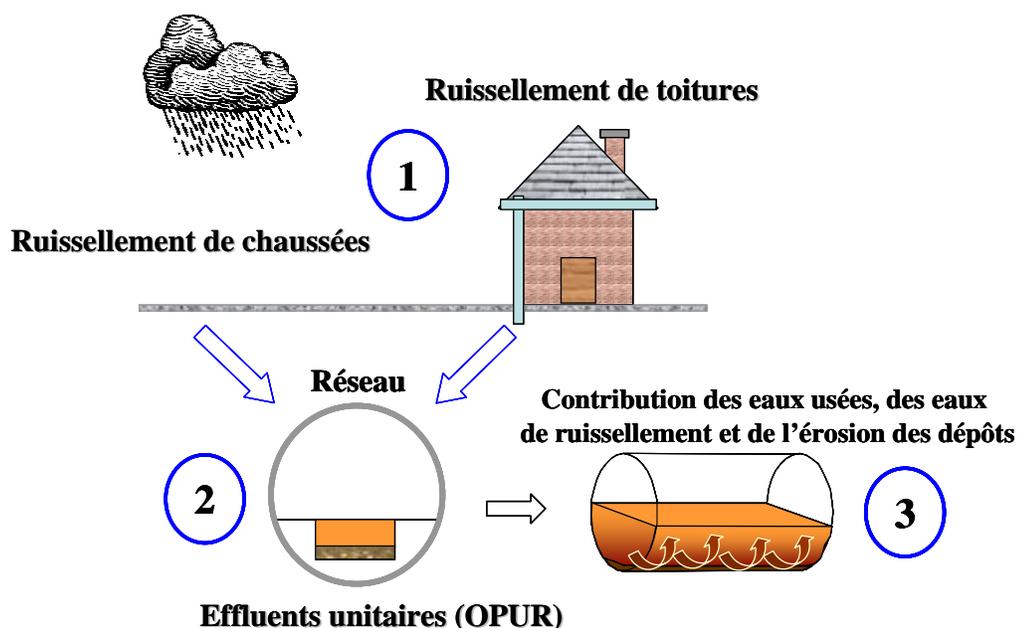


Figure IV.1 : Introduction et transfert des hydrocarbures par temps de pluie

2) La seconde étape de cette partie se focalise sur les effluents unitaires de temps de pluie, collectés au moyen des équipements expérimentaux mis en place aux exutoires des six bassins versants de l'observatoire. Elle poursuit plusieurs objectifs.

- Le premier objectif est de caractériser pour les différentes échelles spatiales considérées (de 42 à 2 580 ha) les effluents unitaires de temps de pluie. Cette caractérisation doit permettre de définir **si les caractéristiques et la nature des hydrocarbures transitent par temps de pluie évoluent entre l'amont et l'aval d'un grand bassin versant.**
- Le second objectif s'attache aux distributions en HA et en HAP afin de déterminer d'une part **l'origine de la contamination**, et d'autre part, **d'améliorer les connaissances sur le transfert des hydrocarbures par temps de pluie.**
- L'étude de la distribution en HAP par classe de vitesses de chute est le dernier point abordé. Sa finalité est d'évaluer si **une relation entre la courbe de distribution par**

classes de vitesses de chute des MES et celle des HAP existe, et par conséquent, de savoir **si les HAP sont préférentiellement associés à une classe de vitesses de chute.**

3) La dernière étape de cette partie vise à **évaluer la contribution des eaux usées, des eaux de ruissellement et des stocks constitués au sein du réseau aux flux d'hydrocarbures générés par temps de pluie** pour les différents bassins de l'observatoire. L'évaluation des contributions se base sur un bilan de masse à l'exutoire de chaque bassin versant et à l'échelle de l'évènement pluvieux.

II ETUDE DES VIRAS DE TEMPS DE PLUIE

II.1 Le ruissellement de toitures

Depuis le début du programme OPUR, deux études ont déjà initiées sur les eaux de ruissellement de toitures. La première étude a été réalisée par Gonzalez (2001) à l'échelle de l'événement pluvieux pour plusieurs toitures aux caractéristiques différentes (ardoise, zinc ou combinaison d'ardoise et de zinc) (Tableau IV.1). Sa finalité était de caractériser les flux de polluants véhiculés par les eaux de ruissellement de toitures et d'évaluer les concentrations et les teneurs en HA et en HAP des eaux ruisselées.

Tableau IV.1 : Concentrations et teneurs en HA et en HAP des eaux de ruissellement de toitures (n = 116)

Références	Eaux de ruissellement de toitures	d10	d50	d90
Gonzalez (2001)	HA ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	170	970	10 240
	HA ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	21	116	450
	HAP ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	< 0,01	0,7	12,7
	HAP ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	< 0,01	0,02	0,7

La seconde étude menée par Rocher *et al.* (2004)¹ sur une partie des toitures précédemment équipées avait, quant à elle, pour finalité de mieux cerner le rôle joué par les toitures dans le transfert des hydrocarbures de l'atmosphère au réseau d'assainissement. Dans le cadre de ces expérimentations, les eaux de ruissellement de toitures ont été prélevées, non plus à l'échelle de l'événement pluvieux, mais en continu et en fonction de la hauteur d'eau précipitée sur des périodes plus ou moins longues (de 5 à 42 jours). Rocher *et al.* (2004) indiquent dans un premier temps qu'une relation linéaire entre les flux d'hydrocarbures pénétrant dans le réseau et la pluviométrie existe. Cette relation s'est montrée indépendante du type de la toiture. Ainsi, et pour une période donnée, les flux journaliers d'hydrocarbures pénétrant dans le réseau d'assainissement ($\text{mg.ha}^{-1}.\text{j}^{-1}$) ont été modélisés selon les 2 équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{\text{HA}} = 553 \times P_J - 45 \quad (R = 0,89) \\ F_{\text{HAP}} = 6,3 \times P_J - 2,1 \quad (R = 0,94) \end{array} \right.$$

avec P_J = pluviométrie journalière (mm.j^{-1}) calculée sur la période considérée

La comparaison des flux véhiculés par les eaux de ruissellement de toitures avec ceux des retombées atmosphériques totales, obtenus par Azimi *et al.* (2005) entre décembre 2001 et octobre 2002 sur l'agglomération parisienne, a ensuite révélé que les toitures ne constituent pas une source d'hydrocarbures, quel que soit le type de couverture. Rocher *et al.* (2004) affirment ainsi que les hydrocarbures proviennent exclusivement du compartiment atmosphérique et que les flux véhiculés par les eaux de ruissellement de toitures sont égaux aux flux de retombées atmosphériques totales. Selon cette étude, les flux en HA et en HAP des retombées atmosphériques totales peuvent donc être utilisés comme référence pour évaluer les flux véhiculés par les eaux ruisselées (Tableau IV.2).

Tableau IV.2 : Flux en HA et en HAP des retombées atmosphériques totales sur l'agglomération parisienne

Retombées atmosphériques	Hiver	Printemps	Été	Automne
Flux HA ($\text{mg.ha}^{-1}.\text{j}^{-1}$)	1790	390	140	590
Flux HAP ($\text{mg.ha}^{-1}.\text{j}^{-1}$)	5,9	2,5	3,9	5,1

¹ Hydrocarbons and metals in atmospheric deposition and roof runoff in central Paris. Rocher V., S. Azimi, J. Gasperi, L. Beuvin, M. Muller, R. Moillon, G. Chebbo. *Water, Air and Soil Pollution* 2004, 159(1): 67-86.

Selon les résultats obtenus par Rocher *et al.* (2004), il est possible de retrouver les concentrations et les teneurs en HA et en HAP des eaux collectées (Tableau IV.3). Ces concentrations sont comparables à celles des eaux de ruissellement de toitures.

Tableau IV.3 : Concentrations et teneurs en HA et en HAP des eaux de ruissellement de toitures

Références	Eaux de ruissellement de toitures	d10	d50	d90
Rocher <i>et al.</i> (2004)	HA ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	455	706	2 900
	HA ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	20	100	120
	HAP ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	4,2	10,9	22,8
	HAP ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	0,4	0,6	1,3

Les concentrations et les teneurs en HA obtenues par Rocher *et al.* (2004) concordent avec celles mentionnées par Gonzalez (2001) lors des premières expérimentations menées sur le bassin versant du Marais. Etant donné le nombre conséquent d'échantillons considérés par Gonzalez (2001) ($n = 116$), les résultats rapportés par l'auteur ont été considérés dans la suite de ce travail. Aucune étude bibliographique n'est cependant disponible pour apprécier les niveaux de concentrations obtenus.

En revanche, les concentrations et les teneurs en HAP reportées par Gonzalez (2001) divergent nettement de celles obtenues lors des expérimentations conduites par Rocher *et al.* (2004) (Tableau IV.3). Les concentrations et les teneurs en HAP obtenues par les auteurs s'avèrent cependant en adéquation avec les valeurs citées dans la littérature pour les eaux de ruissellement de toitures (de 0,1 à 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour les concentrations et de 2 à 33 $\mu\text{g.g}^{-1}$ pour les teneurs, cf. Partie I) (Motelay-Massei *et al.*, 2006 ; Ollivon *et al.*, 2002 ; Gryniewicz *et al.*, 2002 ; Murakami *et al.*, 2004 ; Van Metre et Mahler, 2003). Afin de ne pas biaiser l'évaluation des flux polluants pénétrant dans le réseau d'assainissement via les eaux de ruissellement de toitures, il est donc nécessaire de considérer dans la suite de notre travail les concentrations et les teneurs en HAP obtenues à partir des retombées atmosphériques totales (Tableau IV.3).

II.2 Le ruissellement de chaussées

II.2.1 Concentrations et teneurs des eaux de ruissellement de chaussées

Parallèlement à l'étude des eaux de ruissellement de toitures, Gonzalez (2001) a étudié, à l'échelle de l'événement pluvieux, les eaux de ruissellement de chaussées. Les concentrations et les teneurs en HA et en HAP obtenues au cours de cette étude sont consignées dans le Tableau IV.4. Peu de références bibliographiques sont disponibles sur les concentrations et les teneurs en hydrocarbures aliphatiques des eaux de ruissellement de chaussées. Les valeurs citées par Gonzalez (2001) apparaissent cependant du même ordre de grandeur que les concentrations et les teneurs mentionnées dans de rares études (Bomboi et Hernandez, 1991 ; Gavens *et al.*, 1982).

Tableau IV.4 : Concentrations et teneurs en HA et en HAP des eaux de ruissellement de chaussées (n = 32)

Références	Eaux de ruissellement de chaussées	d10	d50	d90
Gonzalez (2001)	HA ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	171	530	4 070
	HA ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	78	162	535
	HAP ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 0.01	1,6	15,1
	HAP ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	< 0.01	0,2	1,4

En revanche, de nombreuses références bibliographiques sont disponibles sur la concentration en HAP des eaux de ruissellement de chaussées (Motelay-Massei *et al.*, 2006 ; Brown et Peake, 2006 ; Stein *et al.*, 2006 ; Murakami *et al.*, 2004 ; Menzie *et al.*, 2002 ; Ngabe *et al.*, 2000, Krein et Schrorer, 2000). Au regard des concentrations citées dans les différentes études (Tableau I.16), les concentrations en HAP mesurées par Gonzalez (2001) apparaissent sous-estimées. Alors que Gonzalez (2001) mentionne des concentrations médianes de l'ordre de $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, les diverses études menées sur le ruissellement de chaussées citent des concentrations 5 à 20 fois supérieures. La prise en compte des concentrations en HAP citées par Gonzalez (2001) est par conséquent susceptible d'introduire un biais considérable dans l'évaluation et la compréhension des flux de polluants transitant par temps de pluie. Etant donné la difficulté de la mise en place de nouvelles campagnes d'échantillonnage (aménagement d'un avaloir, mise en place des dispositifs expérimentaux, etc.), une hypothèse a été émise pour accéder rapidement aux concentrations en HAP des eaux de ruissellement de chaussées. Ainsi, les teneurs et les concentrations en HAP des eaux de lavage de la voirie ont été appliquées aux eaux de ruissellement de chaussées (Tableau IV.5).

Tableau IV.5 : Concentrations et teneurs en HA et en HAP des eaux de lavage de la voirie

Références	Eaux de ruissellement de chaussées	d10	d50	d90
Eaux de lavage de la voirie Gasperi <i>et al.</i> (2005a)	HAP ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	3,1	15,1	19,4
	HAP ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,8	1,4	2,4

Cette hypothèse se justifie dans la mesure où les concentrations et les teneurs des eaux de lavage de la voirie sont en adéquation avec celles mentionnées dans la littérature pour les eaux de ruissellement de chaussées (Tableau I.16).

II.2.2 Distributions en HA et en HAP des eaux de ruissellement de chaussées

A l'image des concentrations, les distributions en HAP citées par Gonzalez (2001) divergent des distributions communément observées dans la littérature (Tableau I.19). Les distributions des eaux de lavage de la voirie ne peuvent cependant pas être utilisées pour accéder aux distributions des eaux de ruissellement de chaussées. En effet, la connaissance précise des distributions de chacune de ces VIRA est requise pour comprendre dans leur intégralité les mécanismes de transfert ou de stockage des hydrocarbures dans le réseau d'assainissement.

C'est dans ce contexte, que l'étude des sédiments des stations de relevage est apparue comme une alternative intéressante pour accéder rapidement aux distributions des eaux de ruissellement de chaussées (Gasperi *et al.*, 2005b)². Cette étude, réalisée en collaboration avec la Direction de la Voirie et des Déplacements, s'est appuyée sur le réseau de stations de relevage de l'agglomération parisienne. Bien que la totalité des MES introduites dans la station de relevage ne soit pas intégralement piégée, une récente étude conduite par Moilleron *et al.* (2005) a néanmoins révélé que les particules les plus fines (celles qui potentiellement ne décantent pas dans la chambre de stockage) présentent une distribution en hydrocarbures similaire aux particules plus grossières. Ce résultat confirme ainsi que les distributions en hydrocarbures des eaux de ruissellement peuvent être appréciées via l'étude des sédiments stockés dans les stations de relevage.

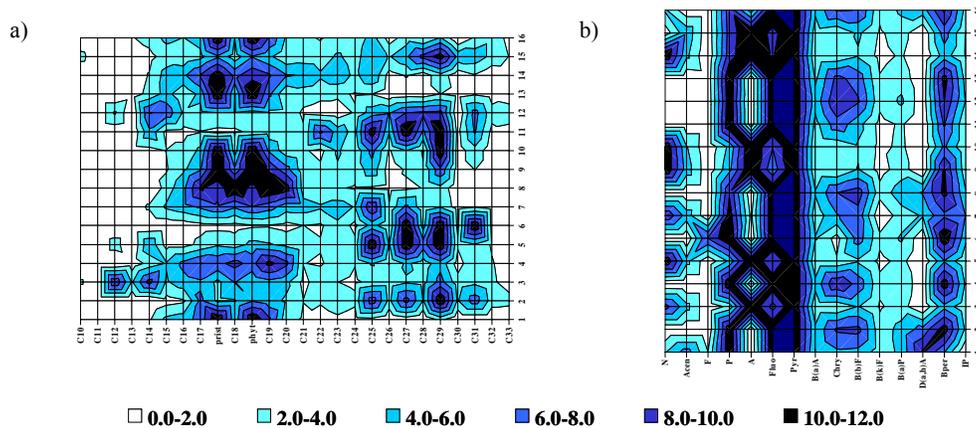


Figure IV.2 : Distributions (%) en HA (a) et en HAP (b) des sédiments de stations de relevage

Les distributions en HA et en HAP obtenues au cours de cette étude sont reportées sur la Figure IV.2. Ces dernières révèlent que les origines de la contamination des eaux de ruissellement de chaussées sont diverses. Pour les *n*-alcanes, le profil bimodal des distributions ainsi que les différents indices aliphatiques (CPI, *n*-alcanes/C16 et UCM/HA) mettent en évidence la combinaison des apports pétroliers et biologiques (essentiellement des débris végétaux). La confrontation des spectres aliphatiques avec ceux des sources génératrices d'hydrocarbures et l'importance relative de la fraction non résolue ($16 < \text{UCM/HA} < 37$) attribuent une partie des apports pétroliers aux huiles lubrifiantes automobiles.

Pour les HAP, la contamination en HAP résulte majoritairement des processus pyrolytiques. La présence des composés de HAP de haut poids moléculaire ($0,2 < \text{LMW/HMW} < 1,3$) et la prédominance du P, du Fluo et du Pyr témoignent en effet de l'importance de ces apports. Les indices HAP imputent cette contamination aux particules d'échappement. La contamination pyrolytique n'est cependant pas exclusive puisque les ratios B(a)A/Chry et IP/B(a)P soulignent la présence de traces pétrolières, telles que les huiles lubrifiantes et les graisses automobiles (Gasperi *et al.*, 2005b).

² Hydrocarbons and heavy metals fixed to lift station sediment of the Paris combined sewer network. J. Gasperi, V. Rocher, T. Célaudon, R. Moilleron, G. Chebbo. *Water Science and Technology* 2005b, 52 (3): 119-127.

II.3 Conclusions sur les VIRA de temps de pluie

La compréhension du transfert des micropolluants dans un réseau d'assainissement unitaire suppose que l'on connaisse précisément les modes d'introduction des polluants dans le réseau. Cette partie, consacrée à l'introduction des hydrocarbures par temps de pluie, a été menée dans l'objectif de préciser les connaissances actuelles sur les niveaux de contamination des eaux de ruissellement de toitures et de chaussées.

Contrairement aux VIRA de temps sec, pour lesquelles aucune investigation n'a été réalisée, les VIRA de temps de pluie ont été étudiées au cours du programme OPUR. L'analyse précise des divers résultats obtenus s'est cependant révélée une étape incontournable afin de disposer de données fiables sur les concentrations et les teneurs en hydrocarbures des eaux de ruissellement de chaussées et de toitures. La Figure IV.3 synthétise les concentrations en HA et en HAP retenues pour les VIRA de temps de pluie.

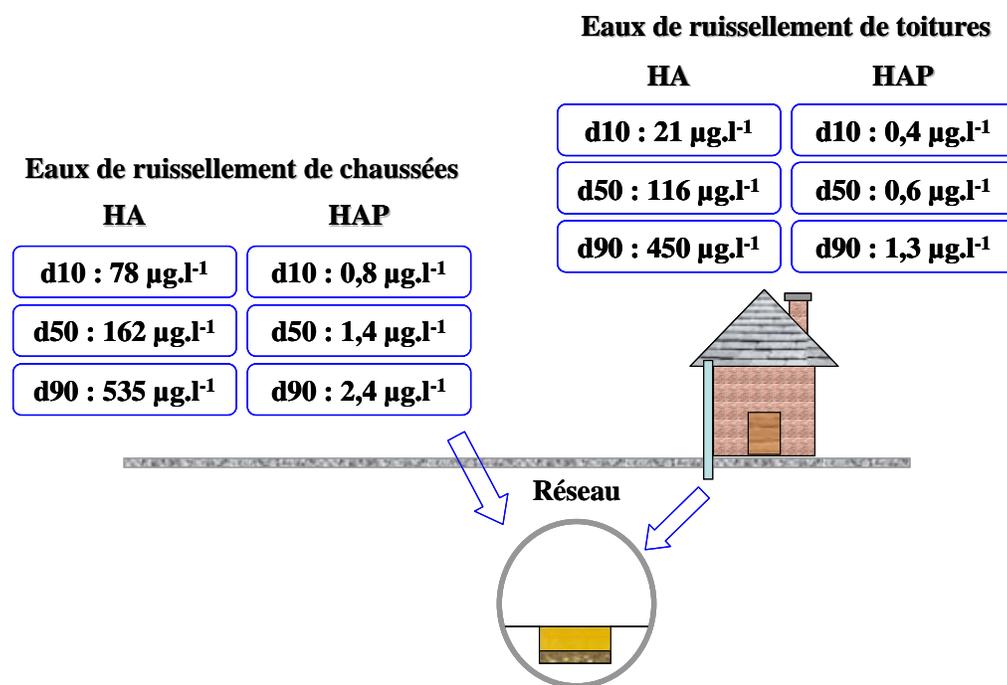


Figure IV.3 : Concentrations en HA et en HAP des eaux de ruissellement de toitures et de chaussées

Ces informations s'avèrent primordiales pour appréhender l'introduction des hydrocarbures par temps de pluie puis comprendre leur transfert dans le réseau d'assainissement à différentes échelles spatiales.

III VARIABILITE SPATIALE DES CARACTERISTIQUES DES HYDROCARBURES TRANSITANT PAR TEMPS DE PLUIE DANS LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT PARISIEN

La partie précédente a permis de préciser les connaissances dont nous disposons sur l'introduction des hydrocarbures par temps de pluie dans le réseau d'assainissement. La deuxième étape de notre travail est maintenant de comprendre les mécanismes de transfert à différentes échelles spatiales. Ainsi, cette seconde partie est consacrée à l'étude de la variabilité spatiale de la pollution en hydrocarbures transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement. Elle s'articule selon trois parties.

A l'instar de la partie III consacrée à l'introduction et au transfert des hydrocarbures par temps sec, la première partie de ce chapitre, réalisée en collaboration avec Mounira Kafi-Benyahia, propose pour l'ensemble des paramètres étudiés une vision globale et généralisée de la variabilité spatiale des polluants transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement.

La deuxième partie précise et complète les conclusions relatives à la variabilité spatiale des hydrocarbures par temps de pluie. Elle s'attache également à étudier les distributions aliphatiques et aromatiques des effluents unitaires afin d'évaluer l'origine de la contamination et d'améliorer les connaissances sur le transfert des hydrocarbures par temps de pluie.

Le dernier point abordé dans cette partie est l'étude de la distribution des HAP par classes de vitesses de chute. Sa finalité est d'évaluer si une relation existe entre la distribution par classes de vitesses de chute des MES et celle des HAP.

III.1 Variabilité spatiale de l'ensemble des paramètres polluants étudiés

Dans le cadre de la phase 2 du programme OPUR, 12 paramètres polluants ont été étudiés. Il s'agit des paramètres globaux (MES, MVS, DCO, DBO₅, COT et NTK) et des métaux lourds (Cd, Cu, Pb et Zn) étudiés par Kafi-Benyahia (2006) et des hydrocarbures (HA et HAP). Pour l'ensemble de ces paramètres, cette partie propose une synthèse des principaux résultats obtenus sur la variabilité spatiale des polluants transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement :

Article 5 : Variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. J. Gasperi, M. Kafi-Benyahia, C. Lorgeoux, R. Moilleron, M. C. Gromaire, G. Chebbo. *Techniques Sciences et Méthodes 2006*. Sous presse.

Quel que soit le paramètre étudié, ce travail a pour objectif d'évaluer à l'échelle de l'événement pluvieux si les flux et la nature des polluants transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement unitaire parisien évoluent en fonction de l'échelle spatiale. Dans ce but, cet article présente la méthodologie utilisée pour appréhender la variabilité spatiale sur les différents bassins versants de l'observatoire. La seconde partie de ce travail synthétise pour chaque paramètre les principales conclusions obtenues.

Variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement unitaire parisien

Johnny Gasperi¹, Mounira Kafi-Benyahia², Catherine Lorgeoux², Régis Moilleron¹,
Marie-Christine Gromaire², Ghassan Chebbo^{2,3}

1. *Cereve, Faculté des Sciences et de Technologie, Université Paris XII - Val de Marne*

61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France.

2. *Cereve, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Cité Descartes*

6-8 Avenue Blaise Pascal, 77455 Marne La Vallée Cedex 2, France.

3. *Faculté de Génie, Université Libanaise, Campus universitaire Al Hadath, Liban.*

Mots-clés

Effluents unitaires, hydrocarbures, MES, matières oxydables, métaux lourds, NTK, réseau d'assainissement unitaire, variabilité spatiale

I. Introduction

De nombreuses études menées depuis les années 1970 ont démontré l'importance de la pollution véhiculée par les rejets urbains par temps de pluie (RUTP), ainsi que leur impact particulièrement néfaste sur les milieux récepteurs (désoxygénation du milieu, pollution microbiologique et effets toxiques produits par les micropolluants organiques et minéraux). Afin de lutter contre ces déversements, et ainsi répondre aux exigences de la nouvelle directive cadre européenne (2000/60/DCE), il est primordial de disposer de connaissances précises sur la génération, le transport et la gestion des polluants véhiculés dans les réseaux d'assainissement.

C'est dans ce contexte que le CEREVE initie dès 1994 le programme de recherche OPUR (Observatoire des Polluants Urbains) afin d'améliorer les connaissances concernant les sources, les caractéristiques et les mécanismes de génération et de transport des polluants véhiculés par les RUTP dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. Entre 1996 et 1997, la première phase du programme, intitulée « Génération et transport des polluants véhiculés par les rejets urbains de temps de pluie en réseau d'assainissement unitaire » s'est attachée à étudier l'ensemble de ces mécanismes à l'échelle d'un petit bassin versant. Dans ce but, le bassin versant expérimental du Marais (4^{ème} arrondissement de Paris, 42 ha) fut équipé. Les résultats obtenus sur ce bassin (numéro spécial Techniques Science et méthodes, Mai 2001) soulignent une évolution importante des flux et de la nature des polluants entre l'entrée et la sortie du réseau d'assainissement lors d'événements pluvieux (augmentation des concentrations en MES, DCO, DBO₅, HA, HAP, diminution des concentrations en éléments métalliques, augmentation de la fraction particulaire) (Gromaire, 1998 ; Gonzalez, 2001 ; Garnaud, 1999). Suite à ces observations, le réseau d'assainissement n'apparaît donc plus seulement comme un système de transport, mais constitue un réacteur physico-chimique qui conditionne, par ses caractéristiques, la qualité des eaux en milieu urbain. Il est cependant nécessaire d'approfondir et de confirmer, pour d'autres échelles spatiales, les connaissances acquises sur la génération des polluants de temps de pluie et les processus de transfert dans le réseau d'assainissement afin de mieux cerner l'évolution des caractéristiques et des sources de polluants des RUTP entre l'amont et l'aval d'un grand bassin versant urbain.

Dans ce but, le CEREVE, en partenariat avec la ville de Paris, le Syndicat Interdépartemental de l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP) et l'Agence de

l'Eau Seine - Normandie (AESN), a intégré en 2001 le bassin du Marais dans une série de 6 bassins de taille croissante (de 42 à 2 580 ha), constituant ainsi un véritable observatoire des polluants urbains. Le projet de recherche « Evolution spatiale des caractéristiques et des origines des polluants dans les réseaux d'assainissement unitaires » vise à étudier les caractéristiques des polluants transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement unitaire parisien à différentes échelles spatiales, au moyen de ce dispositif expérimental. Cet article restitue pour l'ensemble des polluants étudiés (paramètres globaux, métaux lourds et hydrocarbures) les principaux résultats obtenus.

II. Matériels et méthodes

II.1. Procédure d'échantillonnage

Cette étude s'appuie sur le dispositif expérimental de la phase 2 du programme OPUR assurant l'échantillonnage des effluents transitant à l'exutoire de six bassins versants. Les caractéristiques de ces bassins (surface, population, longueur hydraulique, etc.) sont fournies par Chebbo *et al.* (2006). Chaque bassin versant est équipé à son exutoire d'un dispositif assurant l'échantillonnage des effluents de temps de pluie. Ce dispositif est constitué de deux préleveurs automatiques équipés de 24 flacons de 1 L et d'un débitmètre, assurant la mesure des vitesses d'écoulement, des hauteurs d'eau et des débits. Le déclenchement et l'arrêt des préleveurs sont asservis à un seuil de hauteur d'eau. Ce seuil est fixé pour chaque site selon le niveau maximal de temps sec et est régulièrement réajusté en fonction des fluctuations des niveaux d'eaux usées au cours des journées précédant l'événement pluvieux. Selon le site considéré, la fréquence de prélèvement est fixée à un pas de temps de 3 à 5 min, à raison de 6 échantillons par flacon. Un regroupement manuel des flacons proportionnellement au volume écoulé est ensuite réalisé pour constituer un échantillon moyen représentatif de l'événement pluvieux. Les tests réalisés par Kafi-Benyahia *et al.* (2004) sur les prélèvements ont permis de valider la représentativité de l'échantillonnage.

II.2. Caractéristiques des événements pluvieux étudiés

27 campagnes d'échantillonnage ont été réalisées entre avril 2003 et février 2006. Le nombre d'événements pluvieux varie cependant d'un bassin versant à un autre, suite à divers aléas techniques et à la mise hors service de certains sites lors de travaux de réhabilitation. Le tableau 1 indique, pour les différents paramètres étudiés, le nombre d'événements pluvieux disponibles.

Tableau 1 : Récapitulatif du nombre d'événements pluvieux échantillonnés par site de mesure

Bassin versant OPUR	Marais	Sébastopol	Quais	Clichy centre	Coteaux aval	Clichy aval
Surface totale (ha)	42	112	402	942	1 315	2 581
Surface active (ha)	29	82	257	643	880	1 721
PG ⁽¹⁾	9-15	6-13	7-10	10-16	9	11
Métaux lourds ⁽²⁾	7-12	9-13	6-9	9-13	8	10-11
Hydrocarbures ⁽³⁾	12	8	6	6	10	7

(1) PG. = paramètres globaux, soit MES, MVS, DCO, DBO₅, COT et NTK, (2) Métaux lourds = Cd, Cu, Pb et Zn,

(3) Hydrocarbures = hydrocarbures aliphatiques (HA) et aromatiques polycycliques (HAP)³.(Annexe 2)

Un événement pluvieux est défini comme une période de dépassement du seuil de hauteur d'eau maximum de temps sec. Pour chaque événement pluvieux échantillonné et pour chaque site, les caractéristiques des précipitations correspondantes ont été déterminées à partir des données du réseau pluviométrique couvrant le bassin versant (tableau 2). Afin de tenir

³Est désignée sous le terme HA, la somme des hydrocarbures aliphatiques ou *n*-alcane de *n*-C10 à *n*-C33, ainsi que deux isoprenoïdes le phytane et le pristane. Le terme HAP réfère à la somme des 16 HAP listés par l'agence américaine de protection de l'environnement (US-EPA).

compte de l'hétérogénéité spatiale des pluies, chaque bassin versant est subdivisé en sous-bassins, pour lesquels les données du pluviomètre le plus proche sont affectées.

L'événement pluvieux peut correspondre à une précipitation continue (la durée entre deux basculements d'augets est inférieure à 30 min) ou à une succession d'épisodes pluvieux (la durée de temps sec est supérieure à 30 min). Dans ce dernier cas, les caractéristiques pluviométriques de l'événement sont définies comme suit :

- H = hauteur totale de précipitation (en mm)
- D = durée totale des différents épisodes pluvieux
- $I_{\text{moy}} = H / D$ (mm.h^{-1})

Tableau 2 : Caractéristiques des événements pluvieux échantillonnés

	H (mm)	I_{moy} (mm.h^{-1})	I_{max}^* (mm.h^{-1})	D** (hh:min)	DTS** (jour)
Minimum	1,5	0,5	0,9	0:05	0,05
Moyenne ⁽¹⁾	6,2	3,3	25,6	3:20	2,96
Maximum	23,5	28,0	240,0	9:12	15,00

(1) Moyenne de la pluviométrie moyenne de chaque bassin versant, (*) I_{max} = intensité maximale sur la durée de remplissage d'un auget (0,2 mm), (**) D = durée, (***) DTS = Durée de temps sec précédant l'événement

II.3. Méthodologie et exploitation des résultats

Bilans hydrologiques et hydrauliques

Des bilans hydrologiques et hydrauliques ont été réalisés sur les différents bassins versants pour chaque événement pluvieux (Kafi-Benyahia, 2006). Ils permettent de déterminer la provenance des effluents unitaires et le devenir des eaux précipitées, en tenant compte des différentes entrées et sorties de la zone OPUR (déversoirs d'orage, maillages, délestages, etc.). Cette démarche s'avère nécessaire pour une évaluation plus précise des flux par unité de surface active⁴ et des volumes véhiculés par les effluents unitaires, les eaux usées et les eaux de ruissellement.

Variabilité spatiale et temporelle

Bien que les événements pluvieux échantillonnés diffèrent entre les bassins versants étudiés, nous comparerons dans un premier temps les ordres de grandeur des caractéristiques des polluants transitant par temps de pluie à l'exutoire des différents bassins versants, en nous basant sur les premiers et derniers déciles (d10 et d90 soit la valeur respectivement dépassée par 90% et 10% des échantillons) et sur la valeur médiane (d50). Ces ordres de grandeur seront également évalués pour l'ensemble de la zone OPUR, en groupant les données de tous les bassins versants, et seront désignés dans les tableaux et figures sous le terme « OPUR ».

Tableau 3 : Nombre d'événements pluvieux communs aux six bassins versants de la zone OPUR pour les paramètres globaux et les métaux lourds (*)

	Marais	Sébastopol	Quais	Clichy centre	Cot. aval	Clichy aval
Marais		< 5	< 5	7	15	5
Sébastopol			6	< 5	< 5	< 5
Quais				< 5	< 5	< 5
Clichy centre					8	5
Cot. aval						6
Clichy aval						

(*) Pour les hydrocarbures, seules trois combinaisons peuvent être réalisées : Marais – Coteaux aval, Marais – Clichy centre et Clichy centre – Coteaux aval.

⁴La surface active d'un bassin versant correspond à la surface qui a réellement contribué au ruissellement. Elle a été déterminée selon la surface de chaque bassin et le coefficient de ruissellement moyen. Ce coefficient a, lui-même, été évalué selon une analyse approfondie de l'occupation des sols (Kafi-Benyahia, 2006).

Pour des événements pluvieux communs ($n \geq 5$) à deux bassins versants, la variabilité spatiale des caractéristiques peut être également appréciée au moyen du test non paramétrique de Wilcoxon au seuil de signification $\alpha = 0,05$. L'objectif de ce test est de déterminer si les caractéristiques des polluants observées aux exutoires des deux bassins versants sont ou non statistiquement comparables. Le tableau 3 précise les diverses combinaisons qui peuvent être testées. Ces combinaisons permettent à la fois d'appréhender la variabilité spatiale pour des bassins proches (amont ou aval), mais aussi entre l'amont et l'aval d'un grand bassin versant.

Pour chaque paramètre polluant, la variabilité d'un événement pluvieux à un autre à l'échelle de la zone OPUR est ensuite appréhendée au moyen de la représentation sous forme de boîtes à moustaches (Tukey, 1977). Les traits inférieur et supérieur de la boîte correspondent respectivement aux 1^{er} et 3^{ème} quartiles (Q1 et Q3) tandis que la médiane (Q2) et la moyenne sont représentées par les traits horizontaux à l'intérieur de la boîte. Les 2 moustaches inférieure et supérieure, illustrées par les traits verticaux de part et d'autre de la boîte, délimitent les valeurs dites adjacentes. Dans le cas d'une distribution normale, la zone délimitée par la boîte et les moustaches contient 99% des valeurs (Tukey, 1977). Au delà des valeurs adjacentes, les valeurs sont qualifiées d'extrêmes et sont symbolisées par « • ». L'écart interquartile (EIQ), illustré par la longueur de la boîte, délivre une indication de la dispersion des valeurs. Cette variabilité est estimée selon l'EIQ relatif ($EIQ_r = [(Q3-Q1)/médiane] \times 100$).

Comparaison des données obtenues sur le bassin versant du Marais

Les résultats obtenus sur le bassin versant du Marais entre 2003 et 2006 sont systématiquement comparés à ceux initialement mesurés entre 1996 et 1997. Dans ce but, le test non paramétrique de Mann et Whitney (MW) est utilisé au seuil de signification $\alpha = 0,05$, afin de déterminer si les échantillons sont ou non statistiquement comparables.

III. Résultats et discussions

III.1. Débits des effluents unitaires de temps de pluie

Pour chaque bassin versant, les ordres de grandeur des débits par unité de surface active (minimum, médiane, maximum) des effluents unitaires de temps de pluie sont reportés dans le tableau 4. Selon le site considéré, les débits médians varient entre 4,2 et 6,3 l.s.⁻¹.ha actif⁻¹. Pour les mêmes événements pluvieux, ces débits apparaissent relativement comparables entre les bassins versants étudiés, à l'exception de Quais qui présente des débits inférieurs (test de Wilcoxon, $\alpha = 0,05$). Le bassin versant des Quais est caractérisé par une forte emprise de voies ferrées (21%) et d'espaces verts (6%). L'incertitude sur la contribution au ruissellement de ces surfaces a pu induire une surestimation du coefficient de ruissellement et donc de la surface active attribuée dans notre calcul au bassin versant des Quais.

Tableau 4 : Débits des effluents unitaires de temps de pluie (Min – Médiane – Max)

	Marais	Sébastopol	Quais	Clichy centre	Cot. aval	Clichy aval
Q surface active (l.s. ⁻¹ .ha actif ⁻¹)*	4,4-13,6 6,1	3,2-8,4 4,2	3,4-6,0 4,2	5,2-8,8 6,3	2,1-10,8 4,4	3,1-7,8 4,2
Q moy / Q eu (**)	1,7-5,5 2,4	1,2-3,1 1,8	1,4-3,2 1,8	1,3-2,3 1,6	1,3-2,6 1,8	1,3-3,1 1,7
Q max / Q eu (***)	1,3-23,2 4,4	1,4-8,9 2,8	1,5-2,2 6,2	1,3-4,3 2,0	1,8-21,8 3,9	1,5-15,3 2,5

(*) Q Surf. Act = débit moyen de l'événement pluvieux rapporté à la surface active, (**) Q moy / Q eu = rapport entre le débit moyen au cours de l'événement pluvieux et le débit des effluents de temps sec pour la même période, (***) Q max / Q eu = rapport entre le débit maximum au cours de l'événement pluvieux et le débit des effluents de temps sec pour la même période.

Afin d'apprécier l'importance des événements pluvieux, les débits des effluents unitaires ont été comparés à ceux transitant par temps sec pour la même période. La variabilité

du rapport $Q_{\text{moy}} / Q_{\text{eu}}$ traduit non seulement l'importance des événements mais également leur diversité (tableau 4). Il s'agit pour la plupart d'événements faibles ($Q_{\text{moy}} / Q_{\text{eu}} = 1,3$ à 2) à modérés ($Q_{\text{moy}} / Q_{\text{eu}} = 2$ à 5). Sur les sites du Marais, Coteaux aval et Clichy aval, un à cinq événements à fort débit de pointe ont été échantillonnés, générant des débits maximums de 15 à 23 fois le débit de temps sec. Des événements de ce type ne sont pas disponibles sur les autres sites.

III.2. Concentrations moyennes à l'échelle de l'événement pluvieux

Pour chaque bassin versant, les concentrations à l'échelle de l'événement pluvieux sont reportées dans le tableau 5. Figurent également dans ce tableau, les concentrations des effluents de temps sec sur l'ensemble de la zone OPUR et celles des eaux de ruissellement mesurées en 1996 - 1997 sur le bassin versant du Marais (Gromaire, 1998 ; Garnaud, 1999 ; Gonzalez, 2001).

Bien que les événements pluvieux échantillonnés diffèrent entre les bassins versants étudiés, les intervalles de distribution (d10 et d90) et les valeurs médianes témoignent d'une relative homogénéité des concentrations sur l'ensemble de la zone OPUR (Tableau 5). Pour des événements pluvieux communs, l'analyse statistique confirme cette homogénéité spatiale des concentrations pour la majorité des paramètres polluants étudiés entre l'amont et l'aval d'un grand bassin versant (test de Wilcoxon, $\alpha = 0,05$).

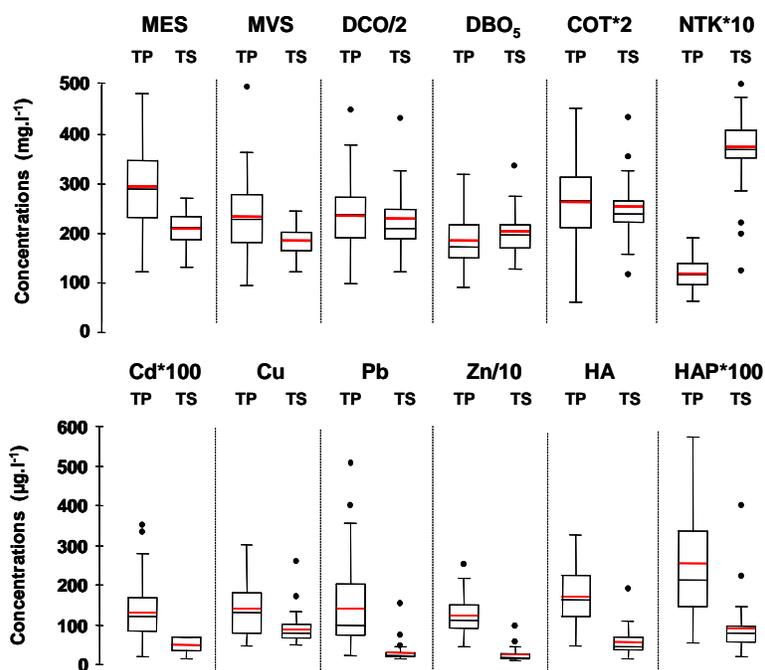


Figure 1 : Concentrations en polluants des effluents unitaires (TP) et des eaux usées (TS)

Les concentrations des effluents unitaires en MES, MVS, métaux lourds et hydrocarbures s'avèrent supérieures à celles des eaux usées, alors que les concentrations en DCO, DBO₅ et COT sont relativement comparables entre les deux types d'effluents (Figure 1). Seul le NTK se démarque des autres éléments avec des concentrations inférieures dans les effluents de temps de pluie. Cette caractéristique découle de la dilution des eaux usées par les eaux de ruissellement, dont les concentrations en NTK sont relativement faibles ($\leq 4 \text{ mg.l}^{-1}$ selon Lee et Bang, 2000).

Quel que soit le paramètre considéré, une importante évolution des concentrations est observée entre les eaux de ruissellement pénétrant dans le réseau et les effluents unitaires de

temps de pluie mesurés aux exutoires des différents bassins versants. En revanche la comparaison des effluents unitaires de temps de pluie collectés à l'exutoire de différents bassins versants de tailles croissantes ne fait pas apparaître d'évolution notable. Cette observation indique que les concentrations des polluants transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement fluctuent relativement peu à partir d'une certaine échelle spatiale.

Comparativement aux concentrations des eaux de ruissellement, deux groupes d'éléments peuvent être identifiés. Le premier groupe, regroupant les MES, les MVS, la DCO, la DBO₅, le COT, le Cu, les HA et les HAP, présente des concentrations dans les effluents unitaires supérieures à la fois à celles rapportées pour les eaux usées et à celles pour les eaux de ruissellement. Quel que soit le site considéré, cette comparaison sous-entend pour ce groupe de polluants qu'une partie non négligeable des flux de temps de pluie provient du réseau suite à l'érosion de dépôts. A l'inverse, les concentrations en Cd, Pb et Zn des effluents unitaires s'avèrent nettement inférieures à celles du ruissellement. Cette observation révèle qu'une majeure partie de ces éléments provient des eaux de ruissellement.

Les concentrations actuellement obtenues sur le bassin du Marais sont comparées sur la figure 2 à celles initialement mesurées entre 1996 et 1997. Une augmentation des concentrations en MES, MVS, DCO, DBO₅, Cu et HAP semble apparaître. Cependant, à l'exception des HAP, ces différences entre les deux périodes d'études ne sont pas statistiquement significatives (test MW, $\alpha = 0,05$). Pour les HAP, la différence observée résulte en grande partie des améliorations analytiques apportées ces dernières années à l'analyse de ces composés.

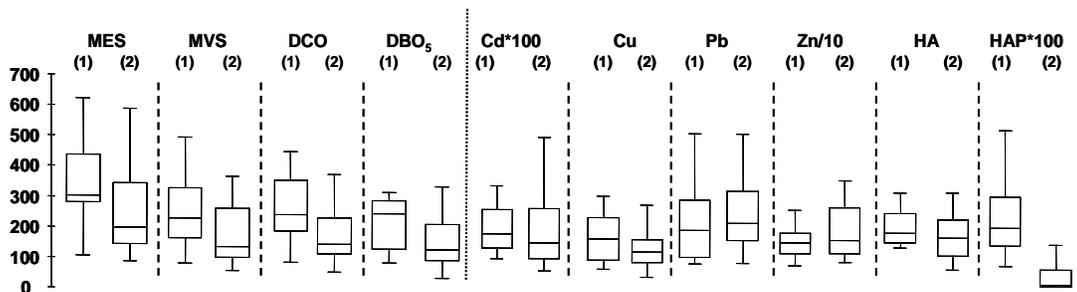


Figure 2 : Concentrations des effluents de temps de pluie sur le bassin versant du Marais entre 2003 et 2006 (1) et entre 1996 et 1997 (2)

Enfin, les concentrations obtenues à l'échelle de la zone OPUR apparaissent, pour la plupart des paramètres étudiés, du même ordre de grandeur que celles reportées dans la base Qastor (Saget, 1994) pour quelques bassins d'Ile-de-France, ou bien, que celles mentionnées dans la littérature pour différents réseaux d'assainissement unitaires en centre urbain (Diaz-Fierros *et al.*, 2002 ; Lee et Bang, 2000 ; Rule *et al.*, 2006 ; Suarez et Puertas, 2005) (Tableau 5).

Tableau 5 : Concentrations en polluants (d10, d50 et d90) à l'échelle de l'événement pluvieux

Bassin versant	MES mg.l ⁻¹	MVS mg.l ⁻¹	DCO mg.l ⁻¹	DBO ₅ mg.l ⁻¹	COT mg.l ⁻¹	NTK mg.l ⁻¹	Cd µg.l ⁻¹	Cu µg.l ⁻¹	Pb µg.l ⁻¹	Zn µg.l ⁻¹	HA µg.l ⁻¹	HAP µg.l ⁻¹
Marais	166-491	113-333	226-735	72-287	55-199	13-29	1,13-4,43	62-264	78-391	746-1 927	141-265	1,11-4,53
	301	226	471	191	133	20	1,75	150	167	1 433	179	2,0
Sébastopol	121-355	101-296	180-550	89-218	59-168	18-33	0,36-2,70	56-259	33-152	835-1 740	76-254	1,0-3,08
	262	222	428	177	149	25	1,10	110	82	1 025	173	2,1
Quais	123-330	115-279	257-561	84-214	80-170	15-35	0,32-3,22	42-161	21-193	406-1 311	64-170	1,1-2,0
	223	170	351	128	102	24	0,90	90	61	800	85	1,7
Clichy centre	174-317	148-257	292-474	119-207	85-140	15-35	0,70-1,46	76-159	72-230	773-1 390	54-210	1,4-3,5
	250	206	405	151	123	25	0,90	120	93	1 040	154	2,1
Coteaux aval	277-401	211-325	409-682	140-209	130-199	20-36	1,02-3,01	123-225	90-337	1 246-2 040	155-314	3,6-6,5
	381	283	569	190	158	30	2,02	175	133	1 540	275	4,1
Clichy aval	203-343	153-253	327-504	114-219	21-140	15-39	0,62-1,71	80-180	59-289	770-1850	113-215	1,7-4,9
	265	184	406	142	108	25	1,05	130	118	1 094	150	2,4
Temps de pluie	173-405	128-322	291-637	116-244	67-182	15-35	0,62-2,12	64-235	54-290	756-1832	68-276	1,0-4,8
OPUR	281	207	451	158	127	26	1,20	130	98	1 140	168	2,1
Marais ¹ (1996 - 1997)	121-519	87-331	190-639	81-262	-	-	0,8-3,3	58-208	132-377	1 024-3 343	57-312	<0,1-0,9
	221	140	331	139	-	-	1,5	117	211	1 530	169	0,2
Temps sec OPUR ²	162-243	144-209	332-535	133-211	97-147	31-43	0,30-2,00	61-110	18-38	136-369	31-94	0,37-1,21
	200	173	394	181	116	36	0,40	79	23	172	44	0,80
Ruissellement Marais ³	30-75	15-40	43-113	8-25	-	< 4 (*)	1,4-4,1	37-131	257-724	2 297-8 877	72-342	0,34-1,86
	36	20	56	11	-	-	1,8	56	425	3 199	157	0,76
Base Qastor ⁴	267-570	215	381-632	118-231	-	24-29	6-26	-	198-566	837-2 276	-	-
	421	-	478	153	-	27	13	-	393	1 395	-	-
Temps de pluie	281-394	-	306-537	103-220	-	17-43	-	-	10-90	-	-	0,5-1,6
Littérature ⁵	309	-	394	155	-	31	-	-	-	-	-	-

Références: (1) Données obtenues pour les effluents unitaires de temps de pluie sur le bassin versant du Marais entre 1996 et 1997 (Gromaire, 1998 ; Garnaud, 1999 ; Gonzalez, 2001), (2) Données pour les eaux usées de temps sec sur l'ensemble de la zone OPUR (Gasperi et al., 2006), (3) Données relatives aux eaux de ruissellement pour le bassin du Marais selon la ventilation des surfaces et leur coefficient de ruissellement respectif (Gromaire, 1998 ; Garnaud, 1999 ; Gonzalez, 2001), (4) Valeurs issues de la base Qastor pour quelques bassins d'Ile de France (Saget, 1994), (5) Littérature relative aux effluents unitaires de temps de pluie (Diaz-Fierros et al., 2002 ; Lee et Bang, 2000) (*) Lee et Bang (2000), d10 = premier décile, d50 = médiane, d90 = dernier décile.

III.3. Flux par hectare actif des polluants

Les ordres de grandeur des flux par événement pluvieux et par unité de surface active (d10, d50 et d90) des différents paramètres étudiés ont été estimés pour chaque bassin versant (Tableau 6). À l'image des concentrations, les intervalles de distribution (d10 et d90) et les valeurs médianes témoignent d'une relative homogénéité des flux sur la zone OPUR, bien que les événements pluvieux échantillonnés diffèrent entre les bassins versants étudiés. Pour les mêmes événements, l'homogénéité spatiale des flux entre l'amont et l'aval d'un grand bassin versant est statiquement observée pour la majorité des paramètres étudiés (test de Wilcoxon, $\alpha = 0,05$). Seul le site de Quais se différencie des autres bassins versants avec des flux par unité de surface active moins importants. Comme précédemment mentionné pour les débits, cette différence pourrait résulter de la surestimation de la surface active de ce bassin.

À l'échelle de la zone OPUR, les flux médians en MES, MVS, matières oxydables (DCO, DBO₅, COT) et NTK ont été respectivement évalués à 27, 19, 39, 16, 11 et 2 kg.ha actif⁻¹ (Figure 3). Ces flux présentent une variabilité importante d'un événement pluvieux à un autre, comme le démontrent les écarts interquartiles compris entre 75 et 91%.

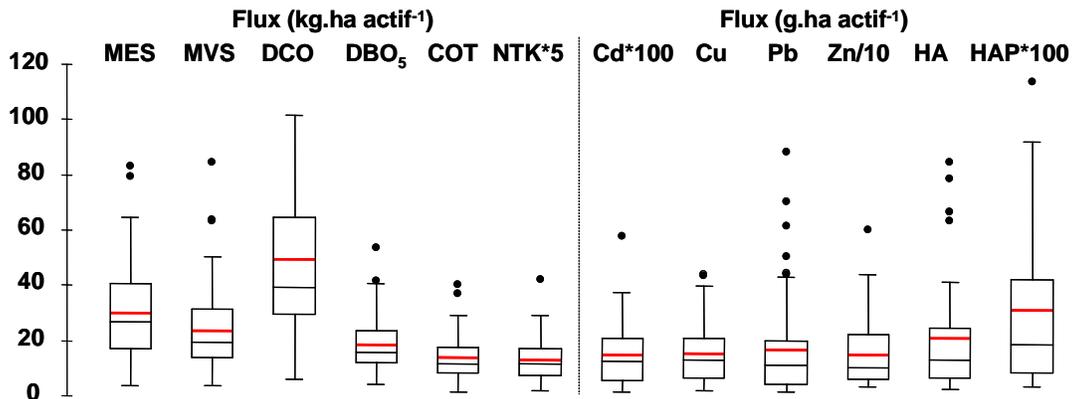


Figure 3 : Flux par unité de surface active des effluents unitaires de temps de pluie sur la zone OPUR

Les flux médians en éléments métalliques et en hydrocarbures ont été, quant à eux, respectivement estimés à 0,10 g.ha actif⁻¹ pour le Cd, 13 g.ha actif⁻¹ pour le Cu, 11 g.ha actif⁻¹ pour le Pb, 98 g.ha actif⁻¹ pour le Zn, 64 g.ha actif⁻¹ pour les HA et 13 g.ha actif⁻¹ pour les HAP. La variabilité des flux pour ces paramètres est supérieure à celle observée pour les paramètres globaux (écarts interquartiles compris entre 114 et 185%). Par ailleurs, la présence marquée de valeurs extrêmes sur la figure 3 confirme la forte variabilité des flux de polluants d'un événement pluvieux à un autre.

À l'instar des concentrations, une importante évolution des flux de polluants est observée entre les eaux de ruissellement pénétrant dans le réseau et les effluents unitaires de temps de pluie aux exutoires des différents bassins versants, alors qu'aucune évolution significative n'est notée en fonction de l'échelle spatiale du bassin versant. Cette observation suggère de nouveau que les flux de polluants transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement se stabilisent à partir d'une échelle spatiale de quelques dizaines de hectares.

Les flux par unité de surface active actuellement mesurés sur le bassin versant du Marais sont comparés avec ceux obtenus entre 1996 et 1997 sur la figure 4. Pour les éléments métalliques et les HA, les flux entre les deux périodes s'avèrent relativement comparables, alors que les flux en MES, DCO, DBO₅ et HAP observés en 2003 - 2006 sont supérieurs à ceux de 1996 - 1997 (test MW, $\alpha = 0,05$).

Tableau 6 : Flux par unité de surface active des polluants (d10, d50 et d90) à l'échelle de l'événement pluvieux

Bassin versant	MES kg.ha ⁻¹	MVS kg.ha ⁻¹	DCO kg.ha ⁻¹	DBO ₅ kg.ha ⁻¹	COT kg.ha ⁻¹	NTK kg.ha ⁻¹	Cd g.ha ⁻¹	Cu g.ha ⁻¹	Pb g.ha ⁻¹	Zn g.ha ⁻¹	HA g.ha ⁻¹	HAP mg.ha ⁻¹
Marais	15-56	11-43	25-87	12-38	7-23	1-4	0,04-0,35	8-31	9-44	77-338	5-62	65-439
	31	19	45	16	11	2	0,13	14	14	138	13	106
Sébastopol	6-35	7-24	12-44	10-22	4-14	1-3	0,04-0,19	3-19	2-20	31-213	6-17	36-192
	19	16	32	15	10	2	0,09	9	5	79	10	175
Quais	10-34	8-23	18-45	8-21	4-15	1-3	0,02-0,09	3-17	2-19	28-119	4-45	84-350
	15	11	25	12	8	2	0,02	5	4	53	7	93
Clichy centre	24-60	20-44	37-84	14-27	11-21	2-4	0,04-0,21	12-29	9-42	94-273	4-56	104-523
	35	31	57	22	17	3	0,11	14	13	142	19	215
Coteaux aval	10-85	8-68	16-143	5-43	5-39	1-5	0,04-0,32	5-33	3-41	44-281	9-43	76-352
	28	19	41	12	11	2	0,14	10	9	99	20	113
Clichy aval	20-54	14-36	33-76	12-25	2-20	2-4	0,04-0,29	8-34	4-52	62-339	10-48	156-352
	31	21	48	21	13	3	0,21	15	17	164	17	251
Temps de pluie	10-91	8-44	19-89	9-33	5-25	1-4	0,03-0,28	3-31	2-11	37-273	4-64	50-426
OPUR	27	20	39	16	11	2	0,10	13	11	97	13	142
Marais ⁽¹⁾	9-37	7-23	15-52	6-20	-	-	0,07-0,31	6-29	7-53	95-359	6-37	9-123
(1996 - 1997)	18	13	28	11	-	-	0,18	10	22	172	14	55

Références : (1) Flux par unité de surface active sur le bassin versant du Marais entre 1996 et 1997 (Gromaire, 1998 ; Garnaud, 1999 ; Gonzalez, 2001), d10 = premier décile, d50 = médiane, d90 = dernier décile.

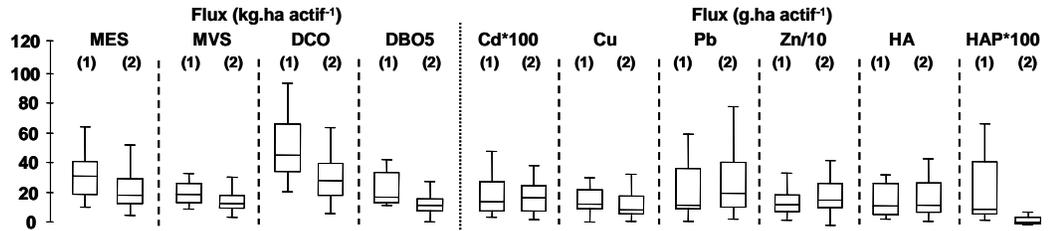


Figure 4 : Comparaison des flux sur le bassin versant du Marais entre 2003 et 2006 (1) et entre 1996 et 1997 (2)

A l'exception des HAP où les différences sont attribuées à l'optimisation de la méthode analytique (Gasperi, 2006), les différences de flux pour les paramètres globaux résultent sans doute essentiellement de différences dans les caractéristiques des événements pluvieux échantillonnés, notamment de la durée de temps sec précédant l'événement (Tableau 7).

Tableau 7 : Caractéristiques (min - médiane - max) des événements pluvieux échantillonnés sur le bassin du Marais entre 2003 et 2006 et entre 1996 et 1997

Marais	n	H	I moy	I max	D	DTS
2003 - 2006	15	2,4-18,0	1,03-66,03	2,5-240	00:32-8:00	0,05-17,4
		6,3	1,93	13,5	02:11	3,20
1996 - 1997	67	1,3-20,8	0,70-42,00	1,2-240	0:06-7:27	0,02-50,54
		5,8	3,70	20,6	01:46	0,93
1996 - 1997	21	2,40-18,7	1,00-35,30	1,7-240	0:19-6:56	0,07-50,54
		6,3	3,20	18,5	02:07	1,50

H = hauteur de précipitation (en mm), I moy = intensité moyenne de l'événement, I max = intensité maximale sur la durée de remplissage d'un auget (0,2 mm), D = durée, DTS = Durée de temps sec précédant l'événement

Cette différence dans les caractéristiques des événements pluvieux échantillonnés devrait également se répercuter sur les flux des autres micropolluants étudiés. Or, les flux plus élevés de MES et de matière organique mesurés en 2003 - 2006 ne s'accompagnent pas d'une augmentation des flux en métaux lourds et HA. Ce résultat peut être la conséquence d'une modification des conditions de transport dans le réseau d'assainissement unitaire conduisant à une plus forte érosion du dépôt organique à teneurs métallique relativement faibles. Il pourrait également traduire une diminution des émissions de métaux lourds dans les eaux de ruissellement, via:

- la diminution des flux de retombées atmosphériques totales en Pb et en Cd entre 1994 et 2002 (d'un facteur 2,5 et 3 selon Azimi, 2004). Cependant, selon Gromaire *et al.* (2001), les retombées atmosphériques ne contribuent que de façon mineure aux flux de Pb et Cd véhiculés par les eaux de ruissellement (respectivement 9% et 16%) ;
- le remplacement progressif puis la substitution totale en 2000 de l'essence plombée par de l'essence sans plomb ;
- la diminution de la concentration atmosphérique en SO₂ (13 µg.m⁻³ en 1996 - 1997 contre 7 µg.m⁻³ en moyenne sur les années 2003 à 2005 selon les données de Airparif) induisant une réduction de la corrosion des éléments métalliques de toitures (Wallinder *et al.* 1998).

III.4. Nature des polluants liés aux particules

Répartition dissous - particulaire

Les répartitions dissous – particulaires des polluants véhiculés par temps de pluie dans le réseau d'assainissement s'avèrent comparables entre l'amont et l'aval d'un grand bassin versant, quel que soit le polluant considéré (test de Wilcoxon, $\alpha = 0,05$). Ce résultat démontre

globalement que la répartition dissous – particulaire n'évolue pas significativement à partir d'une certaine durée de transfert en réseau.

La figure 5 illustre les proportions particulières (en %) des différents polluants étudiés à l'échelle de la zone OPUR. A l'exception du NTK dont la proportion particulaire n'excède pas 45%, les particules s'avèrent le principal vecteur des polluants dans les effluents de temps de pluie. Dans le cas de la pollution organique, la proportion médiane de DCO, DBO₅ et COT liée aux particules avoisine 80%. Pour les éléments métalliques et les hydrocarbures, le Cu, le Pb et les HAP sont très majoritairement transportés sous forme particulaire (de l'ordre de 95%). En revanche, les fractions particulières médianes du Cd, du Zn et des HA s'avèrent moins importantes, mais oscillent cependant entre 70 et 85%.

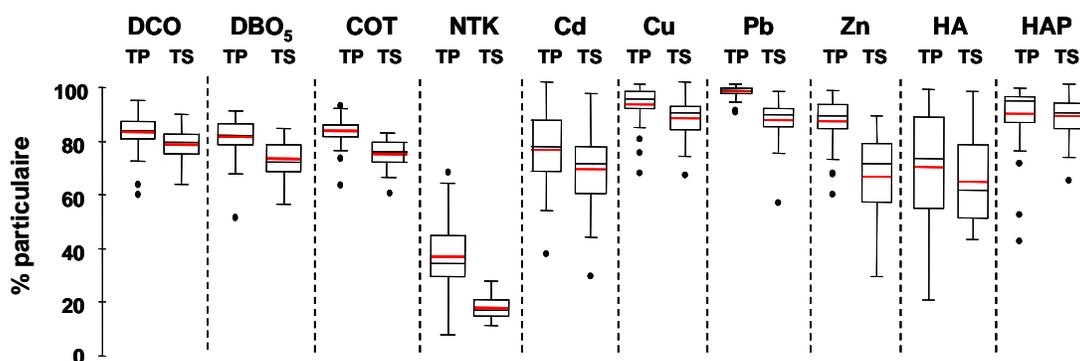


Figure 5 : % particulaire des polluants dans les effluents unitaires (TP) et les eaux usées (TS)

Les effluents de temps de pluie présentent systématiquement des fractions particulières supérieures à celles des eaux usées de temps sec (figure 5). Cette caractéristique peut découler d'une part de l'érosion des dépôts au sein du réseau (Gromaire, 1998), et d'autre part, des phénomènes d'adsorption des polluants dissous sur les solides (MES ou dépôts) durant le transfert dans le réseau (Garnaud, 1999).

Les répartitions dissous - particulières mesurées à l'exutoire du bassin du Marais entre 2003 et 2006 concordent pour la plupart des paramètres étudiés avec celles précédemment obtenues sur ce bassin (Gromaire, 1998 ; Garnaud, 1999), à l'exception du Cd (test MW, $\alpha = 0,05$). Alors que Garnaud (1999) estime le pourcentage particulaire du Cd entre 93 et 100% (d10 et d90), la fraction particulaire actuelle est comprise entre 65 et 95%. Cette différence s'explique en grande partie par les concentrations en Cd dissous 5 à 10 fois supérieures à celles de 1996 - 1997. Des évolutions analytiques entre les deux périodes (changement de protocole de minéralisation et/ou de méthode analytique) peuvent en grande partie expliquer ces différences. Par ailleurs, les répartitions dissous – particulières mesurées entre 2003 et 2006 sur OPUR s'avèrent comparables aux valeurs obtenues en 1994 sur les eaux de surverse de l'usine de Clichy (Saget, 1994).

Caractéristiques des particules en suspension

Les teneurs (d10, d50 et d90) en MVS, matières oxydables, éléments métalliques et hydrocarbures des particules en suspension sont consignées dans le tableau 8. Comme précédemment mentionné pour les concentrations et les flux, les intervalles de distributions (d10 et d90), ainsi que les valeurs médianes font apparaître une relative homogénéité des teneurs sur les six bassins versants de l'observatoire. Quel que soit le paramètre, l'analyse statistique confirme l'homogénéité des teneurs entre l'amont et l'aval d'un grand bassin versant (test de Wilcoxon, $\alpha = 0,05$).

A l'échelle de la zone OPUR, les particules véhiculées par les effluents unitaires de temps de pluie sont de nature organique (en médiane 77% de matières volatiles) et sont caractérisées par des teneurs en matières oxydables importantes (1,31 et 0,46 g O₂.g⁻¹ pour la DCO et la DBO₅) (figure 6). Pour ces paramètres, une dispersion modérée des teneurs est observée d'un événement pluvieux à un autre (écarts interquartiles compris entre 18 et 30%). Pour les éléments métalliques et les hydrocarbures, les teneurs médianes ont été respectivement estimées à 2,9 µg.g⁻¹ pour le Cd, 442 µg.g⁻¹ pour le Cu, 408 µg.g⁻¹ pour le Pb, 3 787 µg.g⁻¹ pour le Zn, 388 µg.g⁻¹ pour les HA et 7,42 µg.g⁻¹ pour les HAP. Comparativement aux paramètres globaux, ces éléments présentent une dispersion plus marquée d'un événement à un autre (écarts interquartiles compris entre 35 et 87%).

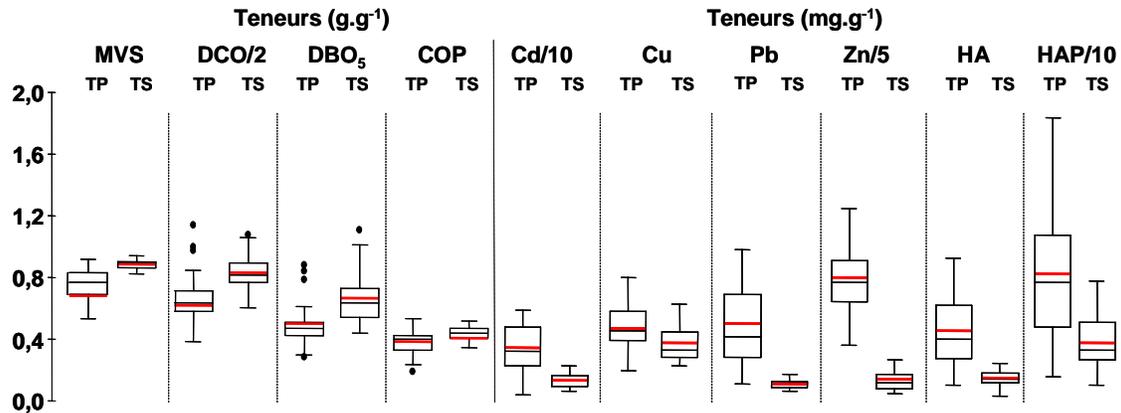


Figure 6 : Teneurs en polluants des particules véhiculées par les effluents unitaires de temps de pluie (TP) et les eaux usées de temps sec (TS)

Les teneurs en matières oxydables pour les effluents unitaires de temps de pluie sont systématiquement supérieures à celles mesurées pour les eaux de ruissellement (tableau 8), mais restent cependant inférieures à celles des eaux usées de temps sec (figure 6). A l'inverse, les particules de temps de pluie révèlent des teneurs en éléments métalliques et en hydrocarbures très supérieures à celles des particules véhiculées par les eaux usées, mais inférieures à celles véhiculées par les eaux de ruissellement.

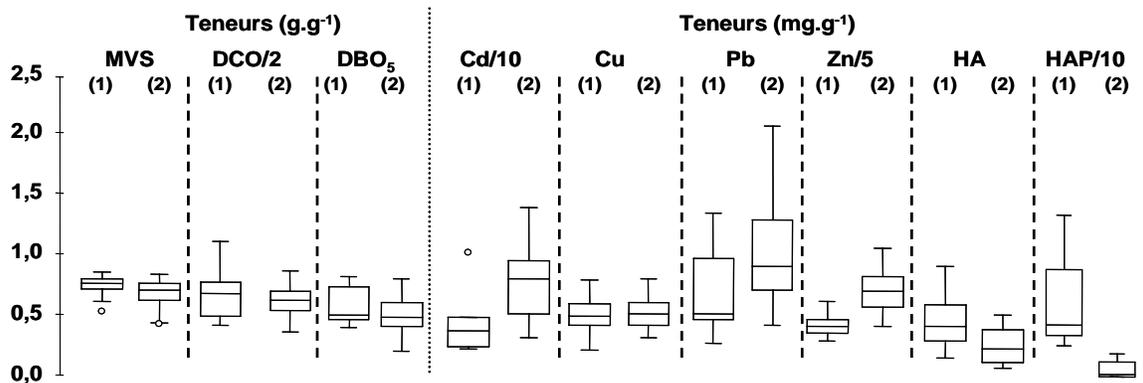


Figure 7 : Comparaison des teneurs en polluants sur le bassin versant du Marais entre 2003 et 2006 (1) et entre 1996 et 1997 (2)

Les teneurs observées pour le bassin versant du Marais entre 1996 et 1997 sont comparées à celles obtenues entre 2003 et 2006 sur la figure 7. Pour les paramètres globaux, le Cu et les HA, les teneurs observées au cours des deux campagnes de mesures s'avèrent statistiquement comparables. En revanche, les teneurs en Pb, Zn, Cd et HAP sont statistiquement inférieures en 2003-2006 par rapport à celles mesurées lors de la campagne de

1996-1997 (test MW, $\alpha = 0,05$). Comme précédemment mentionné, des évolutions analytiques entre les deux périodes (changement de protocole de minéralisation et/ou de méthode analytique) peuvent en grande partie expliquer ces différences dans le cas des HAP et du Cd. En revanche, la diminution sensible des teneurs en Pb et la diminution très nette des teneurs en Zn, sont à relier, comme pour les flux, à une diminution des apports de ces métaux dans les eaux de ruissellement parisiennes ou à une érosion plus importante du dépôt organique.

Comparativement à d'autres études menées sur les effluents unitaires de temps de pluie, les teneurs en Cu, Pb et Zn actuellement mesurées sur la zone OPUR s'avèrent supérieures aux valeurs citées dans la littérature par Chebbo (1992) pour le collecteur 13 à Marseille et par Michelbach *et al.* (1992) pour le réseau d'assainissement de Bad Mergendheim en Allemagne, mais apparaissent cependant du même ordre de grandeur dans le cas du Cd (Tableau 8).

Tableau 8 : Teneurs en polluants (d10, d50 et d90) des particules véhiculées par les effluents unitaires de temps de pluie

Bassin versant	MVS g.g ⁻¹	DCO g O ₂ .g ⁻¹	DBO ₅ g O ₂ .g ⁻¹	COP g C.g ⁻¹	NTK g N.g ⁻¹	Cd µg.g ⁻¹	Cu µg.g ⁻¹	Pb µg.g ⁻¹	Zn µg.g ⁻¹	HA µg.g ⁻¹	HAP µg.g ⁻¹
Marais	0,62-0,83	0,87-1,63	0,44-0,76	0,26-0,44	0,02-0,04	3,52-6,93	350-615	383-1230	3 067-5 871	161-781	3,07-13,26
	0,76	1,35	0,49	0,39	0,03	3,52	479	489	3 945	390	4,39
Sébastopol	0,72-0,87	1,12-1,41	0,39-0,62	0,37-0,45	0,03-0,04	0,54-3,76	349-710	231-584	2 976-5 332	177-720	5,90-10,48
	0,80	1,19	0,45	0,40	0,04	3,30	426	277	3 912	475	7,88
Quais	0,58-0,82	0,82-1,38	0,38-0,65	0,31-0,43	0,03-0,05	0,86-4,02	245-550	150-544	2 230-3 765	208-625	5,24-7,82
	0,75	1,23	0,46	0,35	0,04	1,07	385	287	2 921	355	6,74
Clichy centre	0,68-0,83	1,06-1,80	0,39-0,75	0,29-0,46	0,03-0,05	1,93-4,99	388-593	298-737	3 141-5 079	338-705	2,89-13,81
	0,80	1,32	0,48	0,38	0,04	2,77	442	419	3 930	608	9,04
Coteaux aval	0,64-0,80	1,13-1,52	0,30-0,49	0,32-0,46	0,03-0,04	2,59-6,95	330-646	264-1014	3 179-5 343	128-725	8,81-12,44
	0,76	1,28	0,44	0,38	0,03	4,26	461	344	4 280	518	9,18
Clichy aval	0,61-0,82	1,03-1,47	0,37-0,54	0,26-0,41	0,03-0,04	2,39-5,05	335-647	180-1092	2 512-6 270	196-733	5,17-14,41
	0,74	1,34	0,47	0,39	0,04	3,57	422	474	3 787	391	8,32
Temps de pluie OPUR	0,41-0,84	0,87-1,54	0,34-0,74	0,29-0,46	0,03-0,04	1,0-5,6	295-664	225-825	2 643-5 405	129-749	3,36-13,7
	0,75	1,25	0,46	0,39	0,03	3,1	442	408	3 772	388	7,42
Marais ¹ (1996 - 1997)	0,55-0,78	0,92-1,48	0,30-0,65	-	-	4-11	390-700	600-1600	4 700-9 000	129-749	<0,01-5,20
	0,68	1,23	0,47	-	-	8	500	900	6 900	199	0,20
Temps sec ² OPUR	0,84-0,90	1,47-1,89	0,47-0,83	0,39-0,48	0,03-0,05	0,80-2,1	260-476	60-133	308-1303	78-230	1,3-6,08
	0,88	1,60	0,61	0,44	0,04	1,30	329	110	560	135	3,32
Base Qastor ³	-	-	-	-	-	6-17	420-681	433-1755	3 421-8 765	-	-
	-	-	-	-	-	12	612	704	6 018	-	-
Ruissellement Marais ⁴	0,40-0,59	0,73-1,29	0,11-0,24	-	-	4-11	434-977	4129-6278	5 385-19 252	171-4 070	3,1-19,4
	0,54	1,05	0,19	-	-	8	653	4953	14 435	530	15,1
Temps de pluie Littérature ⁵	0,24-0,55	0,93-1,34	0,23-0,60	-	-	1,55-6,52	73-187	33-294	1 136-1 880	-	-

Références: (1) Données obtenues pour les effluents de temps de pluie sur le bassin versant du Marais entre 1996 et 1997 (Gromaire, 1998 ; Garnaud, 1999 ; Gonzalez, 2001), (2) Données pour les eaux usées de temps sec sur l'ensemble de la zone OPUR (Gasperi et al., 2006), (3) Base Qastor réalisée par Saget (1994) pour quelques bassins d'île de France, (4) Données relatives aux eaux de ruissellement pour le bassin du Marais selon la ventilation des surfaces et leur coefficient de ruissellement respectif (Gromaire, 1998 ; Garnaud, 1999 ; Gonzalez, 2001), (5) Teneurs mesurées pour des effluents unitaires de temps de pluie (Chebbo, 1992 ; Michelbach et al., 1992 ; Rule et al., 2005), d10 = premier décile, d50 = médiane, d90 = dernier décile.

I.V. Conclusions

Cet article avait pour objectif de restituer pour l'ensemble des polluants étudiés au cours de la phase 2 du programme OPUR (paramètres globaux, métaux lourds et hydrocarbures) les principaux résultats obtenus sur les effluents unitaires de temps de pluie. Il visait à répondre à l'une des principales interrogations soulevées au cours de ce projet, à savoir si les flux et la nature des polluants transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement parisien évoluent en fonction de l'échelle spatiale.

En premier lieu, cette étude met en exergue, quel que soit le type de donnée considéré (concentration, flux, répartition dissous – particulaire et teneur), une variabilité des caractéristiques des polluants transitant par temps de pluie d'un événement pluvieux à un autre. Cette variabilité est intrinsèquement liée à la diversité des événements pluvieux échantillonnés.

En dépit de cette variabilité temporelle, une relative homogénéité des concentrations et des flux de polluants véhiculés par les effluents unitaires de temps de pluie est observée, à l'échelle de l'événement pluvieux, entre l'amont et l'aval d'un grand bassin versant (de 42 à 2 581 ha). Cette première observation indique que la qualité des effluents unitaires demeure relativement homogène à partir d'une certaine échelle spatiale, en l'occurrence à partir du bassin versant du Marais (42 ha). La comparaison des concentrations des effluents unitaires de temps de pluie à celles des eaux usées et des eaux de ruissellement discrimine deux groupes. Un premier groupe d'éléments, regroupant les MES, les MVS, la DCO, la DBO₅, le COT, le Cu, les HA et les HAP, présente des concentrations dans les effluents unitaires supérieures à celles rapportées pour les eaux usées et les eaux de ruissellement. A l'inverse, les concentrations en Cd, Pb et Zn des effluents unitaires s'avèrent nettement inférieures à celles des eaux de ruissellement.

De même, la répartition dissous – particulaire et les teneurs des particules s'avèrent relativement homogènes, quelle que soit l'échelle spatiale considérée. Cette observation atteste que la nature des polluants n'évolue pas en fonction de la durée de transfert en réseau. Les particules s'avèrent globalement le principal vecteur de la pollution de temps de pluie pour les matières organiques, les éléments métalliques et les hydrocarbures. Ces particules sont de natures organiques et présentent des teneurs importantes en métaux lourds et en HAP comparativement aux eaux usées de temps sec.

Globalement, cet article démontre que les caractéristiques des polluants transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement parisien, pour des bassins versants comparables en termes d'occupation des sols, demeure relativement homogène à partir d'une certaine échelle spatiale. Cette observation suggère que la qualité des effluents unitaires de temps de pluie n'évolue pas, pour ces bassins, en fonction de l'échelle spatiale, mais semble plutôt dépendre des caractéristiques des événements pluvieux échantillonnés.

V. Remerciements

Les auteurs remercient pour leur contribution l'Agence de l'Eau Seine – Normandie (AESN), le Syndicat Interdépartemental de l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP) et la municipalité de Paris.

VI. Références

AHYERRE M. (1999). "Bilan et mécanismes de migration de la pollution organique en réseau d'assainissement unitaire." Thèse de doctorat, Université Paris VI, 209 p.

- AZIMI S. (2004). "Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Ile-de-France." Thèse de doctorat, Sciences et Techniques de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 336 p.
- CHEBBO G. (1992). "Solides des rejets pluvieux urbains: caractérisation et traitabilité." Thèse de doctorat, Sciences et Techniques de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 413 p.
- CHEBBO G., GROMAIRE M. C., MOILLERON R. et VARRAULT G. (2006). "OPUR : un observatoire des Polluants Urbains en Ile-de-France." Techniques Sciences et Méthodes.
- DIAZ-FIERROS T. F., PUERTA J., SUAREZ J. et DIAZ-FIERROS V. F. (2002). "Contaminant loads of CSOs at the wastewater treatment plant of a city in NW Spain." *Urban Water* 4(3), 291-299.
- GARNAUD S. (1999). "Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant Urbain." Thèse de doctorat, Sciences et Techniques de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 395 p.
- GASPERI J. (2006). "Variabilité spatiale des caractéristiques et des origines de la pollution en hydrocarbures transitant dans le réseau d'assainissement parisien." Thèse de doctorat, Sciences et Technique de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. En cours.
- GASPERI J., KAFI-BENYAHIA M., LORGEUX C., MOILLERON R., GROMAIRE M. C. et CHEBBO G. (2006). "Variabilité spatiale des caractéristiques des polluants de temps sec dans le réseau d'assainissement unitaire parisien." Techniques, Sciences et Méthodes: Numéro spécial OPUR.
- GONZALEZ A. (2001). "Transport et distribution des hydrocarbures aliphatique et aromatique dans le bassin expérimental du Marais." Thèse de doctorat, Sciences et Technique de l'Environnement, Université Paris 12, 313 p.
- GROMAIRE M. C. (1998). "La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : origines et caractéristiques." Thèse de doctorat, Sciences et Technique de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 507 p.
- KAFI-BENYAHIA M., GROMAIRE M. C. et CHEBBO G. (2004). "Représentativité des prélèvements par préleveurs automatiques dans un réseau d'assainissement unitaire : cas d'OPUR." Colloque d'Hydrotechniques, 179e session du Comité Scientifique et Technique, 117-126.
- KAFI-BENYAHIA M. (2006). "Variabilité spatiale des caractéristiques et des origines de la pollution de temps de pluie en réseau d'assainissement unitaire." Thèse de doctorat, Sciences et Techniques de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 482 p.
- LEE J. H. et BANG K. W. (2000). "Characterization of urban stormwater runoff." *Water Research* 34(6), 1773-1780.
- MICHELBACHL S. et WÖRHLE C. (1992). "Settleable solids in combined sewer system: measurement, quantity, characteristics." *Water Science and Technology* 25(8), 181-188.
- MOILLERON R., GONZALEZ A., CHEBBO G. et THÉVENOT D. R. (2002). "Determination of aliphatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" catchment in Paris centre." *Water Research* 36, 1275-128.
- RULE K. L., COMBER S. D. W., ROSS D., THORNTON A., MAKROPOULOS C. K et RAUTIU R. (2005). "Sources of priority substances entering an urban wastewater catchment: trace organic chemicals." *Chemosphere* 63(4), 581-591.
- SAGET A. (1994). "Base de données sur la qualité des rejets urbains de temps de pluie : distribution de la pollution rejetée, dimension des ouvrages d'interception." Thèse de doctorat, Sciences et Techniques de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 333 p.
- Numéro spécial TSM (2001). "Génération et transport de la pollution urbaine par temps de pluie." Techniques Sciences et Méthodes n°5, mai 2001.
- TUKEY J. W. (1977). "Exploratory data analysis". *Adison-Wesley, Reading, Massachusetts*.
- WALLINDER I. O., VERBIEST P. W. et LEYGRAF C. (1998). "The influence of patina age and pollutant levels on the runoff rate of zinc from roofing materials." *Corrosion Science* 40(11), 1977-1982.

III.2 Conclusions spécifiques à la variabilité spatiale des hydrocarbures

La précédente étude a été menée sur la variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement. Elle synthétise pour les 12 paramètres étudiés les principaux résultats obtenus. Les conclusions relatives aux hydrocarbures sont ici rappelées et complétées.

➤ Concentrations en HA et en HAP des effluents unitaires de temps de pluie

Tout d'abord, les concentrations totales en HA et en HAP des effluents unitaires de temps de pluie s'avèrent relativement homogènes entre les différents bassins versants de la zone OPUR. Les concentrations médianes varient de 85 à 275 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour les HA et de 1,7 à 4,1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour les HAP (Figure IV.4). De plus, la comparaison des bassins versants deux à deux pour des événements communs (dans le cas des hydrocarbures, seules 3 combinaisons sont possibles : Marais – Coteaux aval, Marais – Clichy centre et Clichy centre – Coteaux aval) a révélé, pour ces sites, que les distributions des concentrations sont statistiquement comparables entre ces bassins versants (test de Wilcoxon⁵, $\alpha = 0,05$).

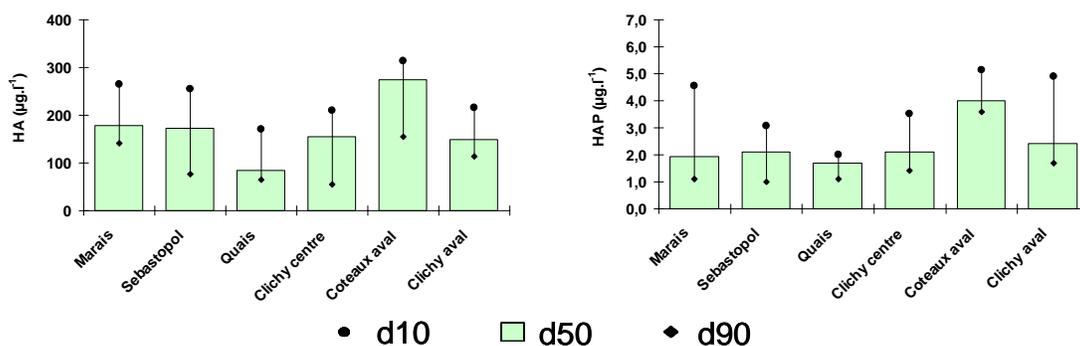


Figure IV.4 : Concentrations en HA et en HAP des effluents unitaires de temps de pluie à l'exutoire des six bassins versants de l'observatoire

Par ailleurs, les concentrations en HAP observées sont comparables à celles mentionnées dans la littérature (Rule *et al.*, 2005 ; Menzie *et al.*, 2002 ; Blanchard *et al.*, 2001).

Quel que soit le site considéré, les concentrations médianes en HA et HAP sont supérieures à celles mesurées pour les eaux usées de temps sec. Le rapport des concentrations varie de 2,2 à 5,1 pour les HA et de 2,1 à 4,3 pour les HAP (Tableau IV.6).

Tableau IV.6 : Rapport des concentrations en HA et HAP entre les eaux usées et les effluents unitaires de temps de pluie à l'exutoire des six bassins de l'observatoire

Rapport des concentrations	Marais	Sébastopol	Quais	Clichy Centre	Coteaux Aval	Clichy Aval
[HA] TP / [HA] TS	3,4	5,1	2,2	3,5	4,2	3,4
[HAP] TP / [HAP] TS	4,3	2,2	2,1	2,8	4,3	3,4

Les concentrations en HA et HAP des effluents unitaires sont également supérieures aux concentrations des eaux de ruissellement. Cette comparaison sous-entend qu'une partie de la pollution de temps de pluie provient de l'érosion des dépôts présents au sein du réseau.

⁵ Le test de Wilcoxon, utilisé pour des échantillons appariés, est appliqué au seuil de signification $\alpha = 0,05$. Ce test permet d'appréhender la variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement.

Une approche identique a été effectuée sur les composés individuels. A l'image des concentrations totales, les intervalles de distributions (d10 et d90), ainsi que les valeurs médianes indiquent une relative homogénéité des concentrations individuelles sur la zone OPUR. L'analyse statistique confirme, pour les combinaisons réalisées, que les concentrations individuelles en *n*-alcane et en HAP sont comparables à l'exutoire de ces bassins versants (test de Wilcoxon, $\alpha = 0,05$). Les concentrations individuelles en HA et en HAP ont donc été considérées sur l'ensemble de la zone OPUR (Figure IV.5).

Les concentrations individuelles médianes en HA varient de 0,1 à 20,5 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Les *n*-alcane de haut poids moléculaire, tels que le C27, C28, C29, C30 et C31 présentent les concentrations médianes les plus élevées. Ces dernières ont été respectivement estimées à 3,3, 14,2, 20,5, 9,0, 8,9 et 6,6 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

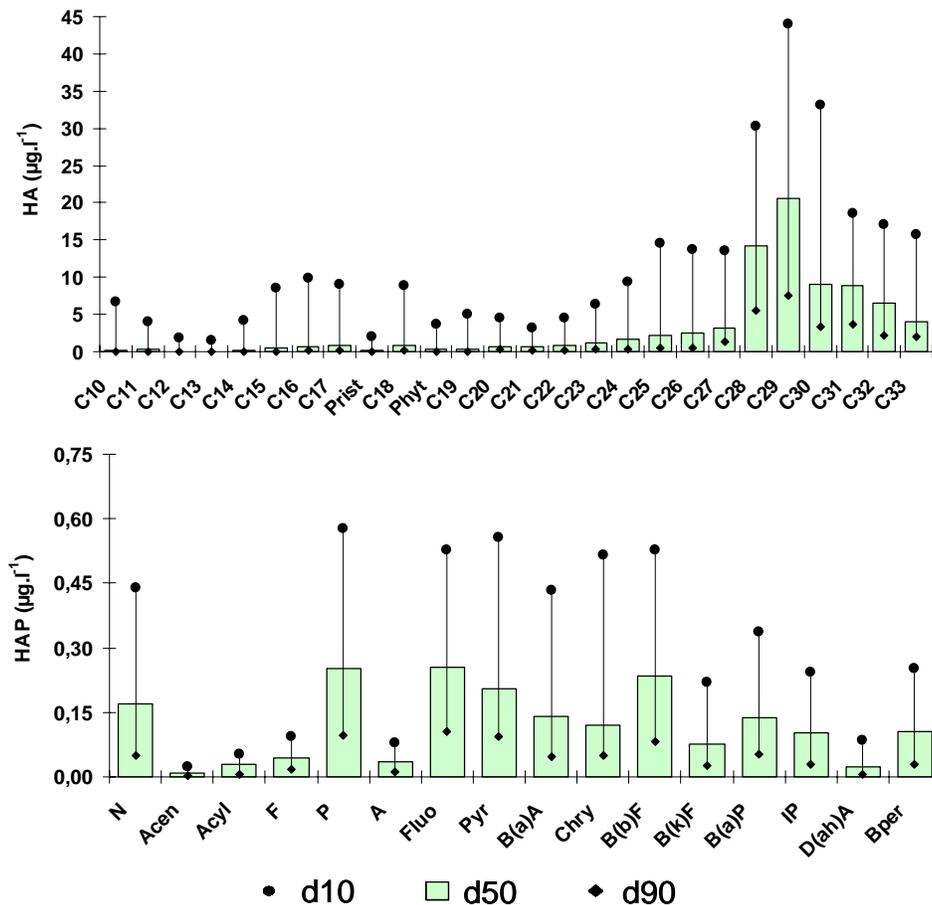


Figure IV.5 : Concentrations individuelles en HA et en HAP des effluents unitaires au sein de la zone OPUR

Pour les HAP, les concentrations médianes varient entre 0,01 et 0,25 $\mu\text{g.l}^{-1}$. La somme des six HAP classés par le Centre International de Recherche sur le Cancer comme des cancérigènes probables ou possibles pour l'homme (B(a)P, B(a)A, D(ah)A, B (b)F, B(k)F et IP) est égale, en médiane, à 0,71 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Par ailleurs, les concentrations en HAP des effluents unitaires peuvent être comparées aux recommandations de la législation européenne pour les eaux destinées à la consommation humaine (décret n°2001-1220). Considérant 5 HAP (B(b)F, B(k)F, B(a)P, BPer et IP), ce décret recommande une concentration inférieure à 0,1 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Dans les effluents unitaires, la concentration médiane des 5 composés (0,66 $\mu\text{g.l}^{-1}$) dépasse nettement cette recommandation.

➤ *Flux en HA et en HAP véhiculés par les effluents unitaires de temps de pluie*

A l'image des concentrations, les intervalles de distributions (d10 et d90), ainsi que les valeurs médianes indiquent une relative homogénéité des flux en HA et en HAP véhiculés par les effluents unitaires de temps de pluie. L'analyse statistique confirme en outre, pour les combinaisons réalisées, que la différence de distributions des flux entre ces bassins n'est pas significative (test de Wilcoxon, $\alpha = 0,05$). A l'échelle de l'événement pluvieux, les flux médians par unité de surface active ont été respectivement estimés entre 7 et 20 g.ha actif¹ pour les HA et entre 93 et 251 mg.ha actif¹ pour les HAP (Figure IV.6).

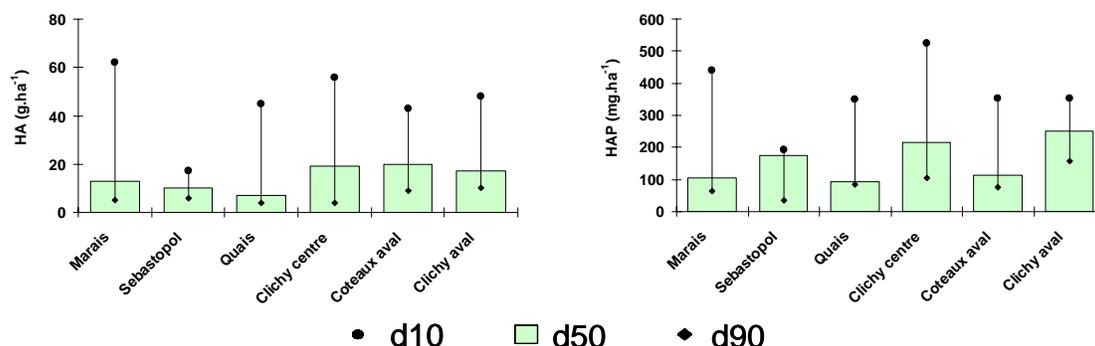


Figure IV.6 : Flux en HA et en HAP des effluents unitaires à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR

La comparaison des flux en hydrocarbures calculés à l'échelle journalière avec ceux évalués à l'échelle de l'événement pluvieux est intéressante (Tableau IV.7).

Tableau IV.7 : Flux en HA et HAP véhiculés par les eaux usées (EUTS) et les effluents unitaires (EUTP)

Bassin versant OPUR	Flux HA			Flux HAP		
	EUTS (g.j ⁻¹)	EUTP (g.ev ⁻¹)	EUTP/EUTS	EUTS (g.j ⁻¹)	EUTP (g.ev ⁻¹)	EUTP/EUTS
Marais	246	411	1,7	2,5	3,6	1,4
Sébastopol	563	802	1,4	15,0	14,4	1,0
Quais	1 937	1 720	0,9	23,7	23,9	1,0
Clichy Centre	6 266	8 225	1,3	111,4	122,4	1,1
Coteaux Aval	9 313	11 397	1,2	140,7	194,1	1,4
Clichy Aval	13 092	24 151	1,8	186,4	478,0	2,6

Bien que cette comparaison ne doive porter à confusion puisque les flux ne sont pas exprimés sur la même échelle de temps, les flux médians en HA et HAP calculés à l'échelle de l'événement pluvieux (g.ev⁻¹) s'avèrent supérieurs ou égaux aux flux d'hydrocarbures journaliers transitant à l'exutoire par temps sec (g.j⁻¹). Cette comparaison illustre les problèmes auxquels les gestionnaires sont confrontés lors d'un événement pluvieux.

Pour des bassins versants homogènes en termes d'occupation des sols, les flux d'hydrocarbures par unité de surface active ne semble pas dépendre de l'échelle spatiale considérée, mais semble plutôt reliés aux caractéristiques des événements pluvieux étudiés. Ainsi, une tentative de corrélation entre les flux et la hauteur d'eau précipitée a été entreprise. Pour les HA, une corrélation simple a été obtenue sans distinction saisonnière (Tableau IV.8).

Pour les HAP, une distinction saisonnière des flux a du être effectuée. Selon les événements pluvieux étudiés, trois corrélations correspondant respectivement au printemps, à l'été et à l'automne ont été observées. Etant donné le nombre insuffisant d'événements pluvieux collectés en hiver (n = 4), la corrélation correspondante n'a pas été considérée. Pour une hauteur d'eau précipitée équivalente, les flux en HAP observés en été sont supérieurs à ceux de l'automne ou du printemps. Ce résultat découle à la fois de la fréquence plus faible des événements pluvieux

et de leur intensité plus importante au cours de cette période. Ces corrélations doivent être cependant considérées avec précautions, étant donné le nombre restreint d'échantillons.

Tableau IV.8 : Corrélations entre les flux en HA et en HAP par unité de surface active (mg.ha actif⁻¹) véhiculés par les effluents unitaires de temps de pluie et la hauteur d'eau précipitée (mm)

Flux	Equation	n	R ²
HA	Flux HA (g.ha actif ⁻¹) = 3,7234 x H (mm) – 3,3462	48	0,8123
HAP	Printemps : Flux HA (g.ha actif ⁻¹) = 62,76 x H (mm) – 105,94	14	0,9076
	Été : Flux HA (g.ha actif ⁻¹) = 123,80 x H (mm) – 267,83	16	0,7318
	Automne : Flux HA (g.ha actif ⁻¹) = 32,72 x H (mm) + 11,50	12	0,7713

De plus, l'analyse en régression linéaire multiple des flux de polluants selon les caractéristiques des événements pluvieux et des hydrogrammes (Volume de pluie, hauteur d'eau précipitée, intensité moyenne et maximale, durée de l'événement et durée de temps sec précédent l'événement, débit moyen et maximal) devrait permettre dans la suite de notre travail de modéliser plus précisément les flux en HA et en HAP véhiculés par les effluents unitaires de temps de pluie. La modélisation de ces flux constitue une des futures perspectives de ce travail.

➤ Répartitions dissous – particulières en HA et en HAP

Aucune évolution spatiale significative de la répartition dissous - particulaire ne peut être mise en évidence entre les différents bassins versants (test de Wilcoxon, $\alpha = 0,05$) (Figure IV.7). Dans les effluents unitaires de temps de pluie, les particules en suspension s'avèrent le principal vecteur des HAP (en médiane de 89 à 96 %) et dans une moindre mesure des HA (en médiane de 67 à 86 %).

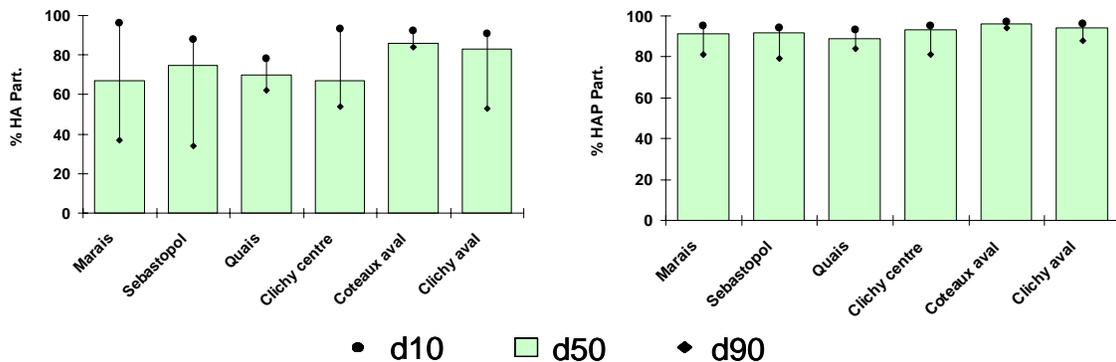


Figure IV.7 : Pourcentage particulaire en HA et en HAP des effluents unitaires de temps de pluie

Les répartitions dissous – particulières des HAP sont comparables pour les effluents unitaires et les eaux usées de temps sec. En revanche, les distributions particulières médianes des *n*-alcanes pour les eaux unitaires de temps sec se différencient significativement de celles des eaux unitaires de temps de pluie, quel que soit le site considéré. La plus forte proportion de HA particulaire dans les effluents unitaires de temps de pluie résulte de l'érosion des dépôts au sein du réseau lors d'événements pluvieux.

Afin d'évaluer si chaque composé reflète une répartition dissous - particulaire similaire, la proportion particulaire de chaque composé a été représentée sur la Figure IV.8. Comme pour le pourcentage particulaire des HA ou des HAP dans les eaux usées de temps sec, la figure met clairement en exergue l'augmentation de la proportion particulaire en fonction du poids moléculaire et de l'hydrophobicité du composé. Pour les *n*-alcanes, la proportion particulaire médiane évolue de 30 % pour l'alcane C10 à 90 % pour les composés de haut poids moléculaire. Pour les HAP, les composés légers présentent un pourcentage particulaire de

l'ordre de 30 %, tandis que les composés lourds sont majoritairement présents sous forme particulaire (de 70 à 91 %).

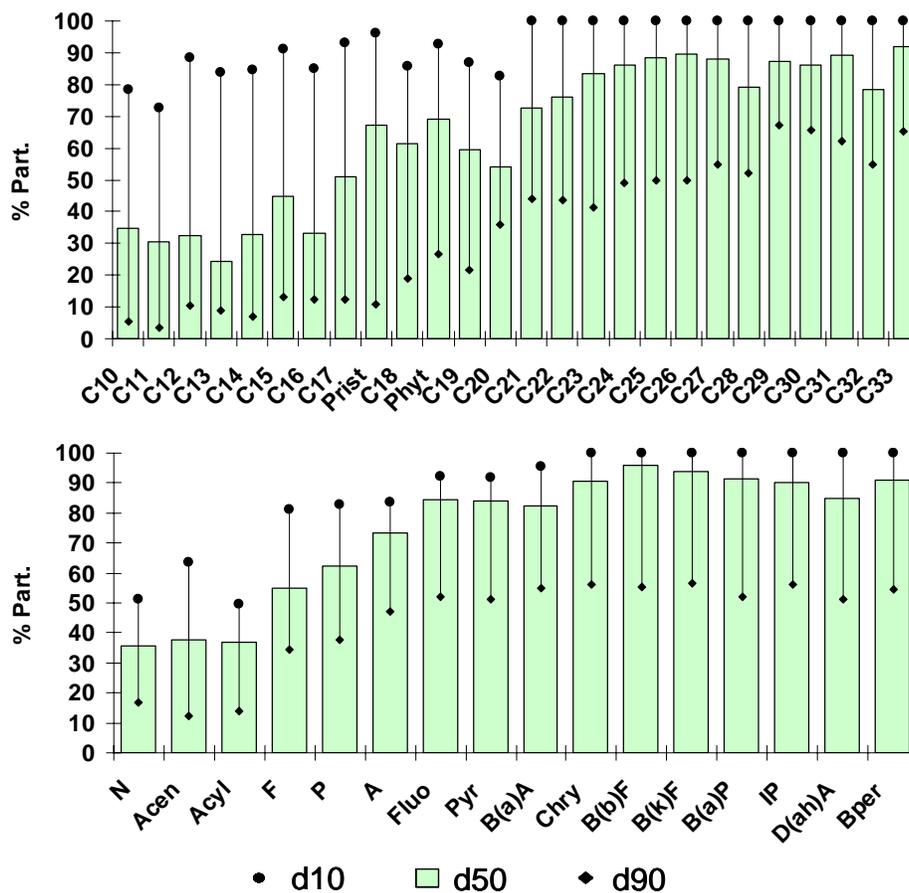


Figure IV.8 : Proportions particulières individuelles en HA et en HAP des effluents unitaires

➤ *Teneurs en HA et en HAP des particules véhiculées par les effluents unitaires*

A l'instar des concentrations, les teneurs en hydrocarbures apparaissent relativement homogènes sur la zone OPUR. Pour les bassins versants Marais, Coteaux aval et Clichy centre, aucune différence significative n'a été observée (test de Wilcoxon, $\alpha = 0,05$). La Figure IV.9 synthétise les teneurs en HA et en HAP obtenues pour chaque bassin versant. Les teneurs médianes en HA oscillent entre 390 et 608 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et entre 4,4 et 9,2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour les HAP.

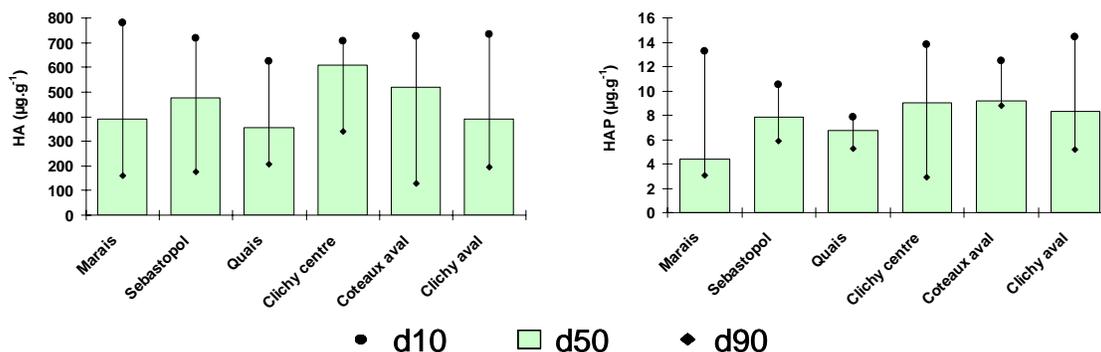


Figure IV.9 : Teneurs en HA et en HAP des particules véhiculées par les effluents unitaires de temps de pluie à l'exutoire des six bassins versants de l'observatoire

Aucune étude n'est malheureusement disponible pour comparer les teneurs en hydrocarbures des particules véhiculées par les effluents unitaires de temps de pluie. Pour pallier ce manque d'information, les teneurs en HAP des sédiments contaminés par les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) peuvent être toutefois considérées (Tableau I.31). De manière générale, les teneurs des sédiments contaminés par des surverses de réseau unitaire sont du même ordre de grandeur que les teneurs observées dans le cadre de cette étude. Par exemple, Boyd *et al.* (2001) indiquent une teneur médiane à $6,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour des sédiments marins. Brown et Peake (2006) citent, quant à eux, une teneur médiane égale à $6,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour des sédiments de puisard.

Par ailleurs, les teneurs en HA et HAP des particules véhiculées par les eaux unitaires de temps de pluie sont supérieures à celles relevées dans les eaux usées de temps sec, comme le témoigne le rapport des teneurs compris entre 2,6 et 3,7 pour les HA et entre 1,2 et 3,0 pour les HAP (Tableau IV.9).

Tableau IV.9 : Rapports des teneurs médianes en HA et en HAP entre les effluents unitaires de temps de pluie (TP) et les eaux usées de temps sec (TS)

Rapports des teneurs	Marais	Sébastopol	Quais	Clichy Centre	Coteaux Aval	Clichy Aval
HA TP / HA TS	2,6	3,5	3,2	3,7	3,5	3,3
HAP TP / HAP TS	2,0	1,2	2,1	3,0	2,3	3,0

III.3 Etude des distributions en hydrocarbures des effluents unitaires

Cette partie est consacrée à l'étude qualitative de la pollution des effluents unitaires de temps de pluie. L'analyse des distributions en HA et en HAP a pour but d'une part d'identifier l'origine de la contamination en hydrocarbures et d'autre part de mieux cerner les différents processus de transfert de ces micropolluants en réseau d'assainissement.

III.3.1 Etude des distributions via les indices

➤ Cas des *n*-alcanes

La Figure IV.10 indique les distributions relatives en HA (%) des effluents unitaires de temps de pluie à l'exutoire des six bassins versants de l'observatoire. Les distributions médianes des phases particulières (a) et dissoutes (b) ont été considérées. Les indices aliphatiques (d10, d50 et d90) utilisés pour la caractérisation de la fraction aliphatique sont répertoriés dans le Tableau IV.10.

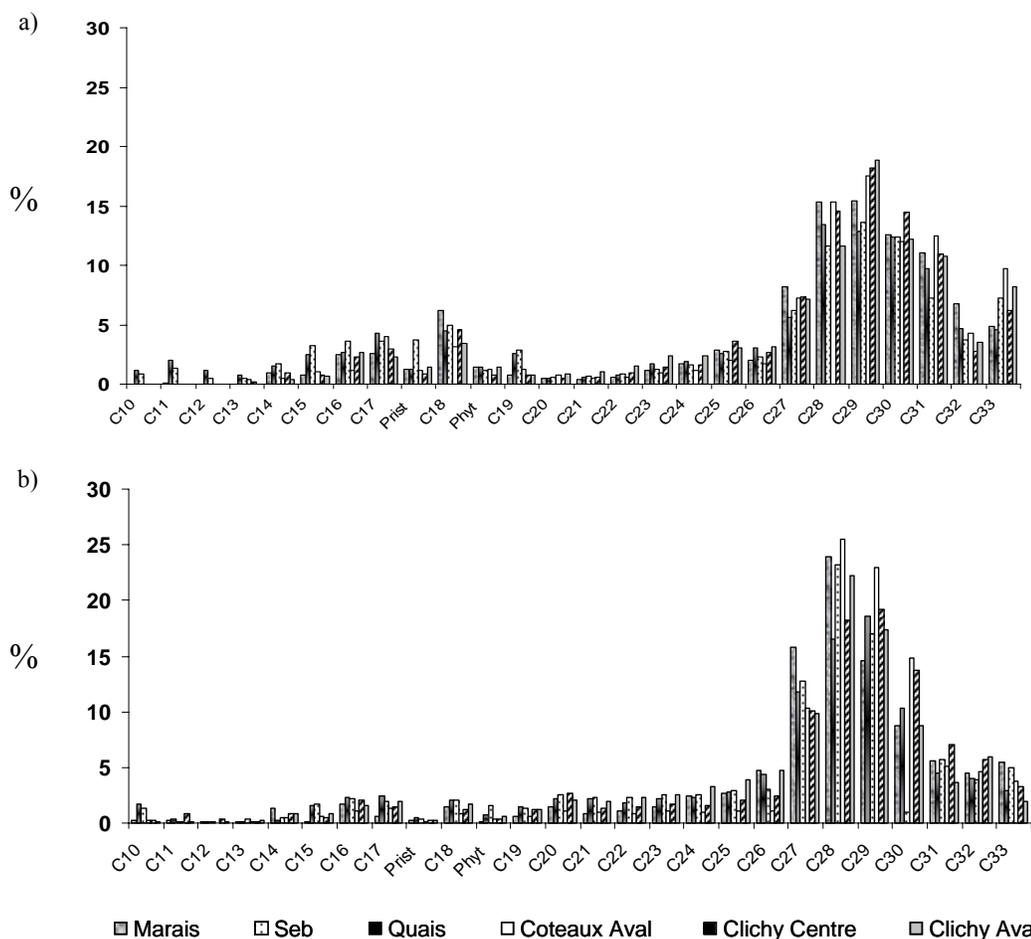


Figure IV.10 : Distributions (en %) en HA des phases particulières (a) et dissoutes (b) des effluents unitaires de temps de pluie pour chaque bassin versant de la zone OPUR

Quelle que soit la phase considérée, la Figure IV.10 révèle d'une part l'homogénéité des distributions en HA sur l'ensemble des bassins versants de la zone OPUR. Cette observation renforce l'approche quantitative et confirme que les caractéristiques des hydrocarbures transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement parisien sont comparables entre l'amont et l'aval d'un grand bassin versant. D'autre part, la Figure IV.10 indique pour les

distributions en HA des profils bimodaux relativement proches de ceux observés pour les eaux usées de temps sec. Quelques différences subsistent cependant entre ces distributions.

Tableau IV.10 : Indices aliphatiques des effluents unitaires de temps de pluie sur l'ensemble de la zone OPUR

HA	Phase particulaire			Phase dissoute		
	d10	d50	d90	d10	d50	d90
LMW/HMW	0,17	0,19	0,68	0,08	0,13	0,30
CPI	0,70	1,18	1,80	0,8	0,95	1,1
Prist/Phyt	0,47	0,99	2,16	0,29	0,45	1,0
<i>n</i> -C17/Prist	1,28	2,76	3,56	3,88	6,22	8,10
<i>n</i> -C18/Phyt	2,51	3,82	5,05	1,61	2,74	6,36
<i>n</i> -alcanes/C16	25	39	64	45	54	81
<i>n</i> -C17/ <i>n</i> -C29	0,57	0,99	2,16	0,01	0,11	0,56
UCM/HA	2,9	3,8	5,5	-	-	-
%UCM	72	77	84	-	-	-

La première différence réside dans la proportion de *n*-alcanes légers. Cette dernière s'avère légèrement plus importante par temps de pluie que par temps sec pour la phase particulaire (Tableau III.6). Cette augmentation se traduit par plusieurs indices tels que LMW/HMW, *n*-C17/*n*-C29 et *n*-alcanes/C16. La seconde différence entre les distributions en HA des eaux usées par temps sec et de pluie réside dans la proportion d'UCM. En effet, les effluents unitaires de temps de pluie se distinguent clairement par un rapport UCM/HA plus faible. Estimé entre 8,4 et 12,7 par temps sec (Tableau III.6), le ratio UCM/HA n'excède pas 5,5 par temps de pluie (Tableau IV.10). Le mélange des eaux usées avec les eaux de ruissellement, dont le ratio UCM/HA est respectivement estimé à 1,6 et 3,6 pour les eaux de ruissellement de toitures et de chaussées, est susceptible d'expliquer la plus faible valeur du ratio UCM/HA des effluents unitaires de temps de pluie.

Comme précédemment effectué pour les distributions des eaux usées de temps sec, l'analyse du spectre aliphatique révèle que la contamination en HA résulte de la combinaison d'apports biologiques et pétroliers. A l'aide de la base de données précédemment établie (Tableau III.5), les apports biologiques ont pu être attribués aux matières fécales alors que la contamination pétrolière résulte en partie des particules d'échappement et dans une moindre mesure des huiles lubrifiantes automobiles.

➤ Cas des HAP

La Figure IV.11 illustre les distributions relatives en HAP (%) des effluents unitaires de temps de pluie à l'exutoire des six bassins versants de l'observatoire. Les distributions médianes des phases particulaire (a) et dissoute (b) ont été considérées. Etant donné la forte contribution du N dans les phases dissoutes, quel que soit le site considéré (50 - 60 %), la Figure IV.11c présente les distributions relatives sans ce composé. Les indices HAP calculés sur l'ensemble de la zone OPUR sont reportés dans le Tableau IV.11.

Tableau IV.11 : Indices HAP des effluents unitaires de temps de pluie sur l'ensemble de la zone OPUR

HAP	Phase particulaire			Phase dissoute		
	d10	d50	d90	d10	d50	d90
LMW/HMW	0,15	0,26	0,49	0,95	1,58	5,88
P/A	4,04	6,42	11,06	2,56	3,98	6,38
Fluo/Pyr	0,78	1,13	1,48	0,72	1,17	3,06
B(a)A/Chry	0,59	0,85	1,08	0,46	0,96	1,15
IP/B(a)P	0,39	0,75	1,22	0,40	1,31	2,35

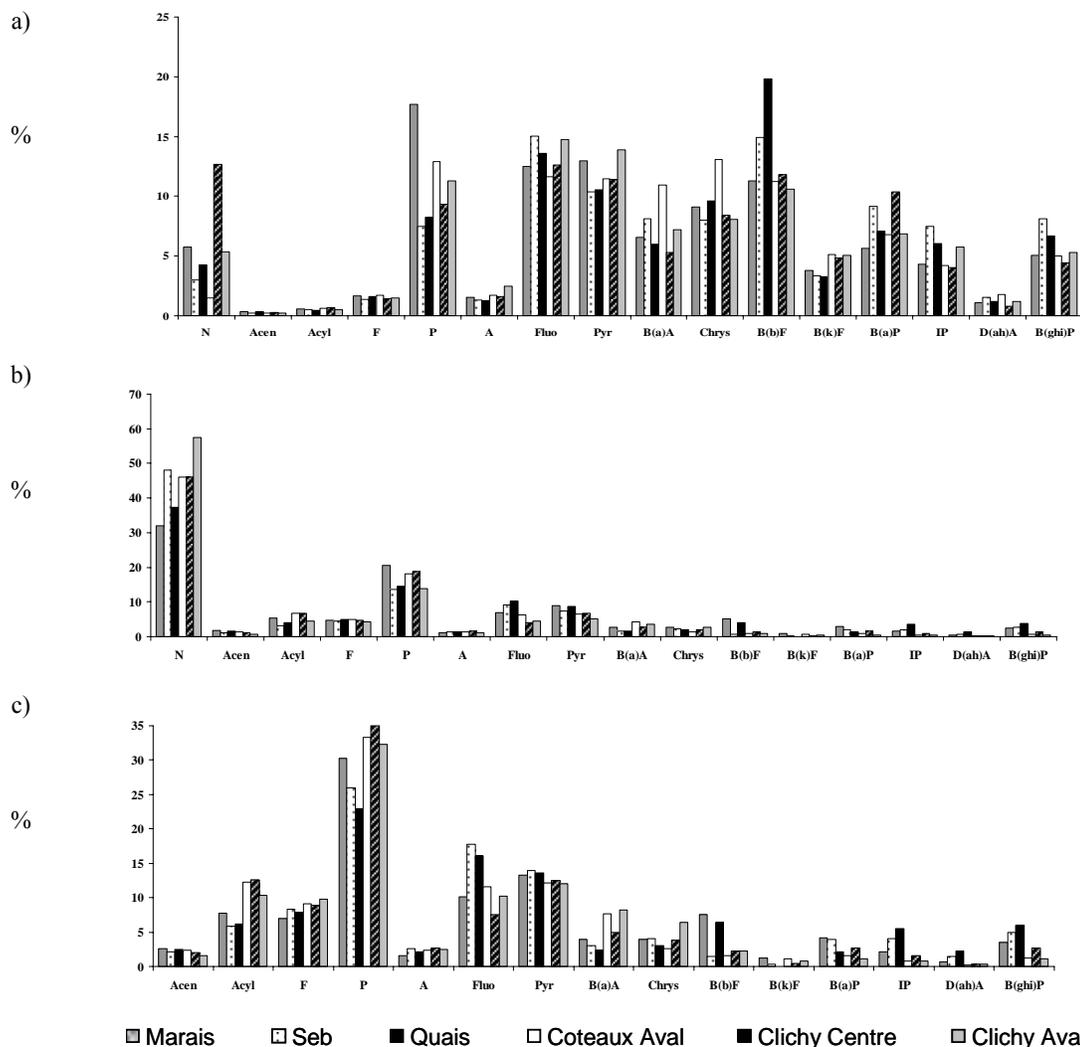


Figure IV.11 : Distributions (en %) en HAP des phases particulaire (a) et dissoutes (b et c) des effluents unitaires de temps de pluie pour chaque bassin versant de la zone OPUR

A l'instar des HA, la Figure IV.11 révèle l'homogénéité des distributions en HAP sur l'ensemble des bassins versants de la zone OPUR. Comme précédemment souligné pour les distributions en HAP des eaux usées de temps sec, le graphe Fluo/Pyr en fonction de P/A met clairement en exergue la contamination majoritairement pyrolytique puisque 75 % des pluies considérées sont localisées au sein de la zone pyrolytique (Budzinski *et al.*, 1997) (Figure IV.12).

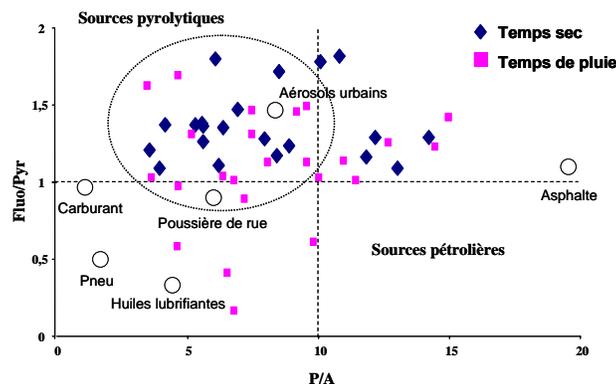


Figure IV.12 : Graphe Fluo/Pyr = fn (P/A) des effluents unitaires de temps de pluie

La contamination pyrolytique n'est cependant pas exclusive puisque le ratio IP/B(a)P ($0,39 < \text{IP/B(a)P} < 1,22$) témoigne, quant à lui, de traces de contamination pétrolière (Yunker *et al.*, 2003). Au regard des différents indices HAP, la contamination en HAP des effluents unitaires de temps de pluie est comparable à celle mentionnée dans la littérature pour les aérosols urbains et la poussière de rue (Takada *et al.*, 1990 ; Ngabe *et al.*, 2000, Brown et Peake, 2006).

➤ *Conclusion sur l'étude des distributions via les indices*

L'exploitation classique des distributions (via l'étude du spectre et des indices) montre ici quelques limites puisque il est difficile de discriminer les distributions en HA ou en HAP des eaux usées de temps sec et de celles des effluents unitaires de temps de pluie. En effet, les distributions en HA et en HAP des effluents de temps de pluie s'avèrent étonnamment proches de celles des eaux usées de temps sec.

Ces similarités découlent des mécanismes mis en jeu lors d'un événement pluvieux au sein du réseau d'assainissement unitaire. Une précédente expérimentation menée sur le bassin versant du Marais a en effet démontré que la couche organique, érodée lors d'événements pluvieux, présentait des distributions en HA et en HAP similaires à celles des eaux usées de temps sec (Rocher *et al.*, 2004a). Ainsi, les similarités observées entre les distributions des eaux usées de temps sec et les effluents unitaires de temps de pluie suggèrent que les eaux usées et l'érosion de la couche organique contribuent principalement à la pollution de temps de pluie, comparativement aux eaux de ruissellement. La partie IV aura pour vocation de confirmer cette hypothèse et de déterminer dans quelle proportion les eaux usées, les eaux de ruissellement et l'érosion des dépôts contribuent à la pollution de temps de pluie.

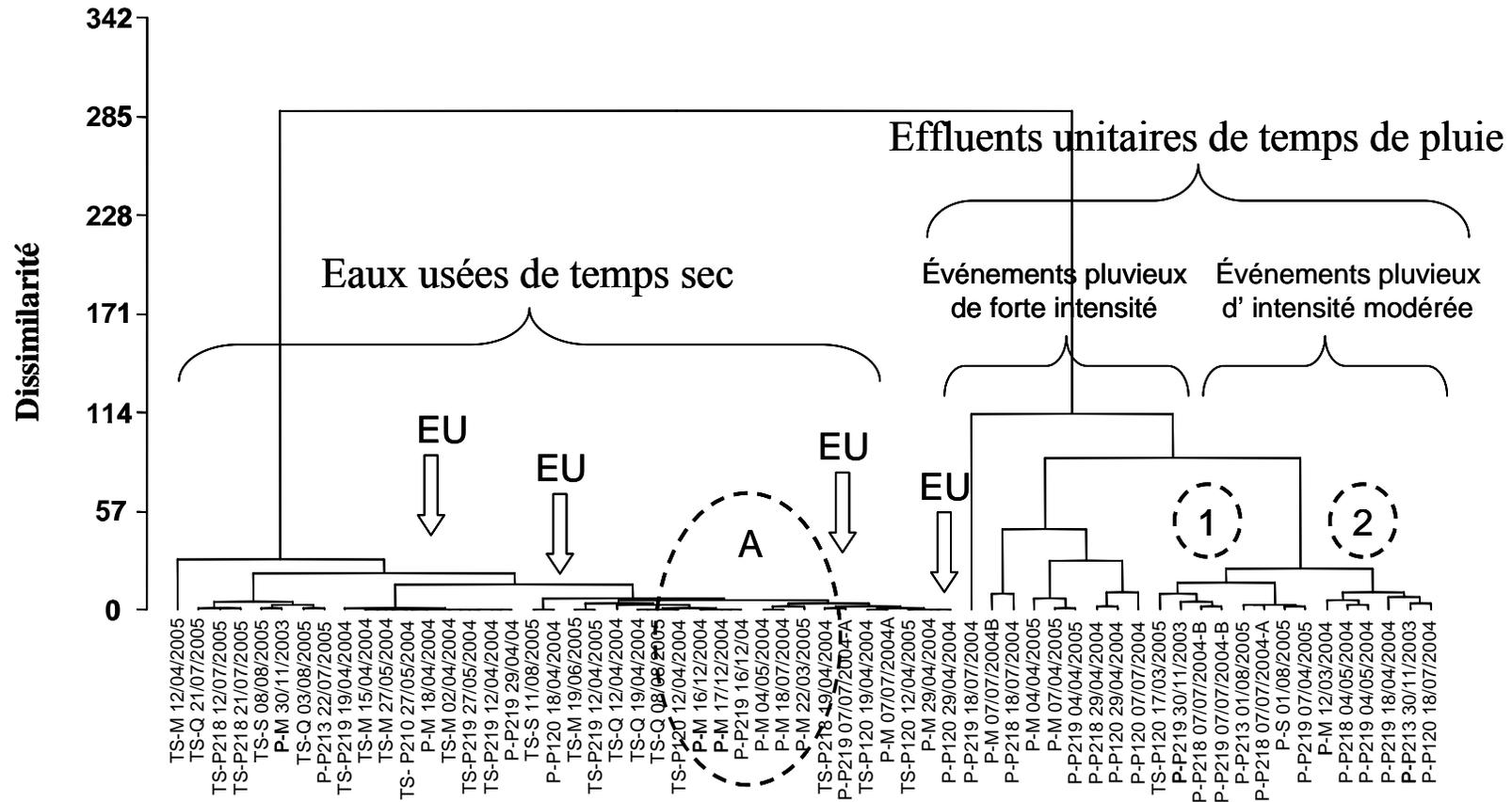
III.3.2 Etude des distributions via une approche statistique

Etant donné les limites que l'exploitation classique des distributions affiche, cette seconde partie se propose d'étudier les distributions des effluents unitaires de temps de pluie via une approche statistique. Dans ce but, les distributions en hydrocarbures ont été étudiées au moyen de la Classification Hiérarchique Ascendante (CAH).

Bien que les distributions en *n*-alcanes soient homogènes sur l'ensemble de la zone OPUR, les indices aliphatiques répertoriés pour les effluents unitaires de temps de pluie reflètent de manière générale une variabilité plus importante que les indices HAP. La faible variabilité des HAP constitue un atout considérable dans une démarche statistique. C'est pourquoi, les teneurs en HAP des particules véhiculées par les eaux usées de temps sec (TS) et les effluents unitaires de temps de pluie (TP) à l'exutoire des six bassins versant de la zone OPUR ont été considérées pour réaliser cette analyse.

Le dendrogramme obtenu à partir des teneurs en HAP différencie les distributions des eaux usées de temps sec de celles des effluents unitaires temps de pluie (Figure IV.13). Au-delà de confirmer certaines conclusions précédemment obtenues, l'analyse statistique délivre quelques informations complémentaires sur le transfert des hydrocarbures par temps de pluie :

- La dissimilarité d'une pluie à une autre est plus importante que celle observée entre les différentes campagnes de temps sec. Cette observation indique dans un premier temps que la variabilité temporelle d'une pluie à une autre est nettement supérieure à la variabilité temporelle d'une journée à une autre par temps sec.
- Les effluents unitaires de temps de pluie échantillonnés pour un même événement pluvieux mais sur des sites différents de l'observatoire présentent une faible dissimilarité. (1 et 2, Figure IV.13). Ce résultat suggère que la variabilité spatiale est inférieure à la variabilité temporelle.
- La classification des effluents unitaires de temps de pluie définit plusieurs classes correspondant respectivement aux événements pluvieux de forte intensité ou d'intensité modérée. Ce résultat semble indiquer que la qualité des effluents unitaires de temps de pluie au sein de la zone OPUR n'évolue pas en fonction de l'échelle spatiale, mais semble plutôt dépendre des caractéristiques de l'événement pluvieux, bien qu'aucune corrélation n'ait pu être mise en évidence.
- Au sein de la classe correspondant aux eaux usées de temps sec, différentes pluies sont intercalées. Les similarités obtenues avec les eaux usées de temps sec résultent d'une forte proportion d'eaux usées. Dans certains cas, cette forte proportion d'eaux usées résulte d'un défaut de prélèvement. Suite à un seuil mal ajusté, le prélèvement peut en effet débiter avant ou continuer après l'événement pluvieux. C'est le cas par exemple des pluies du 29/04/04 et du 07/07/2004A sur Clichy centre pour lesquelles la proportion d'eaux usées est respectivement de 69 et 84 %. Pour d'autres pluies (groupe A + la pluie du 07/07/04 sur le site du Marais), la forte proportion d'eaux usées réfère à l'intensité de l'événement pluvieux. Ces 6 pluies, toutes collectées sur le site du Marais, correspondent en effet aux événements pluvieux présentant les plus faibles débits ($0,11 - 0,18 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) comparativement aux autres événements ($0,22 - 0,44 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Ces débits n'assurent pas une proportion suffisante d'eaux pluviales pour différencier les effluents unitaires de temps de pluie des eaux usées de temps sec.



M = Marais, S = Sébastopol, Q = Quais, P219 = Clichy centre, P218 = Coteaux aval et P120 = Clichy aval, EU = forte proportion d'eaux usées

Figure IV.13 : Classification ascendante hiérarchique avec les teneurs en HAP des particules véhiculées par les eaux usées de temps sec (TS) et les effluents de temps de pluie (TP) à l'exutoire des différents bassins versants de l'observatoire

L'étude des distributions des teneurs en HAP via la Classification Hiérarchique Ascendante (CAH) permet, dans un premiers temps, de confirmer les conclusions précédemment tirées sur la variabilité spatiale de la pollution en hydrocarbures des effluents unitaires de temps de pluie. D'autre part, elle indique que la qualité des effluents unitaires de temps de pluie ne semble pas évoluer en fonction de l'échelle spatiale, mais semble plutôt dépendre des caractéristiques pluviométriques de l'événement pluvieux et de la proportion d'eaux usées des effluents unitaires. Une analyse plus précise de la relation entre les distributions des teneurs en HAP particulières et la proportion d'eaux usées pourrait constituer une perspective intéressante de recherche pour les prochains travaux.

III.4 Vitesses de sédimentation des HAP particulières des effluents unitaires

III.4.1 Contexte expérimental

De nombreuses recherches menées sur les RUTP indiquent que les matières en suspension constituent le principal vecteur des polluants (Chebbo, 1992 ; Bertrand-Krajewski, 1994 ; Gromaire, 1998) et par conséquent, recommandent la décantation comme moyen efficace de traitement (Chebbo, 1992 ; Michelbach et Wöhrle 1993 ; Pisano, 1996). La conception et le dimensionnement de ces ouvrages, de même que la description des phénomènes de transport solide dans les outils de simulation numérique, nécessite une connaissance fine de la nature des MES : vitesse de sédimentation des particules en premier lieu, mais également vitesses de sédimentation des divers polluants associés à ces particules. En effet, la distribution des polluants par classes de vitesses de chute est susceptible de différer de celle des MES suite à la propension de certains micropolluants à se lier aux granulométries les plus fines (Krein et Schrorer, 2000 ; Colandini *et al.*, 1995 ; Aryal *et al.*, 2005 ; Murakami *et al.*, 2005).

Classés comme polluants d'intérêt prioritaire par la nouvelle Directive Cadre Européenne (Directive 2000/60/CE du 23 Octobre 2000), il devient aujourd'hui nécessaire de disposer de connaissances précises sur la distribution des HAP par classes de vitesses de chute. Face à ces nouvelles exigences, l'un des objectifs de la phase 2 du programme OPUR était de fournir les premiers éléments de réflexion sur les vitesses de sédimentation des HAP particulières des effluents unitaires de temps de pluie.

Dans le cadre de cette étude, 3 événements pluvieux ont été échantillonnés à l'exutoire des bassins versants du Marais et de Clichy centre. Pour chaque événement pluvieux, un volume d'échantillon représentatif de l'événement a été reconstitué puis fractionné selon le protocole VICPOL. Suite aux tests de reproductibilité, de répétabilité et d'exactitude effectués, ce protocole a été en effet retenu dans le cadre de la phase 2 du programme OPUR pour l'étude de la distribution des micropolluants par classe de vitesses de chute (Chebbo *et al.*, 2003 ; Gromaire *et al.*, 2003).

La finalité de ce travail est de déterminer d'une part les vitesses de sédimentation des HAP particulières des effluents unitaires de temps de pluie, et d'évaluer d'autre part si la distribution des HAP par classes de vitesse de chute diffère de celle des MES. Les principales conclusions issues de ce travail figurent dans l'article suivant :

Article 6 : Distribution of PAHs within the sewage settling velocity grading curve. J. Gasperi, C. Lorgeoux, R. Moilleron, G. Chebbo. *Water Research*. En préparation.

Distribution of PAHs within the sewage settling velocity grading curve

Johnny Gasperi¹, Catherine Lorgeoux², Régis Moilleron¹, Ghassan Chebbo^{2,3}

1. Cereve, Faculté des Sciences et de Technologie, Université Paris XII - Val de Marne
61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France.

2. Cereve, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Cité Descartes,
6 - 8 Avenue Blaise Pascal, 77455 Marne La Vallée Cedex 2, France

3. Faculté de Génie, Université Libanaise, Campus universitaire Al Hadath, Lebanon.

Abstract

Nowadays, the sedimentation devices are currently designed upon the settling velocity grading curves of suspended solids (SS) in wet weather flow (WWF). Nevertheless, the distributions of chemical parameters (i.e. COD, BOD₅, heavy metals, hydrocarbons, etc.) associated with SS within settling velocity fractions may differ from the SS distributions since pollutants could be preferentially associated with specific fractions of solids. Because of this, and as regards the new Water Framework Directive (2000/60/EC), one of the objective of the OPUR (Observatory of Urban Pollutants) research program, is to provide some explanations on the distributions of chemical parameters associated with SS within settling velocity fractions. The aim of this study, focused on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), was to determine whether a relationship existed between SS and PAH distributions, and hence whether PAHs are preferentially associated with a specific settling velocity fraction.

Keywords

Combined sewer, PAHs, settling velocity, suspended solids, wet weather flows

I. Introduction

Many researches, focused on wet weather flow (WWF), reveal that suspended solids (SS) constitute the main vector of pollution in combined sewers (Chebbo, 1992, Bertrand-Krajewski, 1994, Gromaire, 1998), and consequently, recommend the reduction of this pollution by decantation of the suspended solids. Nevertheless, the elaboration, management and design of the sedimentation devices require improved knowledge on the settling velocity of the SS and pollutants associated to these suspended solids. Nowadays, such devices are currently designed upon the SS distributions within settling velocity fractions. Nevertheless, the distribution of chemical constituents (i.e. COD, BOD₅, heavy metals, hydrocarbons, etc.) associated with SS within settling velocity fractions may differ from the SS distributions since pollutants could be preferentially associated with specific fractions of solids (Colandini *et al.*, 1995, Krein and Schorer, 2000). Because of this, and as regards the new Water Framework Directive (2000/60/EC), some explanations on the distributions of chemical constituents associated with SS within settling velocity fractions is required.

The preliminary tests carried out on different devices or methods available to characterize the settling velocities of SS or pollutants in WWF (Gromaire *et al.*, 2003, Chebbo *et al.*, 2003, Kafi-Benyahia, 2006) showed that the VICPOL methodology appeared to be the most reliable and simple method. This latter was therefore used for the investigations on the distributions of chemical parameters associated with SS within specific settling velocity fractions. Hence, the aim of this study, as a part of the OPUR (Observatory of Urban

Pollutants) research programme, focused on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Its objectives were to determine whether a relationship existed between SS and PAH distributions within settling velocity fractions, and hence whether PAHs were associated with a specific settling velocity fraction.

II. Materials and methods

II.1. Sampling sites and sample collection

The “Observatory of Urban Pollutants” (OPUR) area is composed of a network of six experimental catchment areas on the right bank of the Seine in Paris (France), along the axis of Clichy trunk (Figure 1). The features of the six experimental urban catchments (area, population density, sewer characteristics, etc.) were described in details by Chebbo *et al.* (2006). Marais and Clichy centre catchments, which areas cover respectively 42 and 942 ha, were considered in order to study the settling characteristics of WWF according to two different spatial scales (Kafi-Benyahia, 2006). Each catchment allowed the characterisation and the quantification of WWF at the outlet of the combined sewer. Samples were taken by two automatic vacuometric samplers, driven by a flow meter, allowing the reconstitution of typical mean sample (Gromaire *et al.*, 2001).

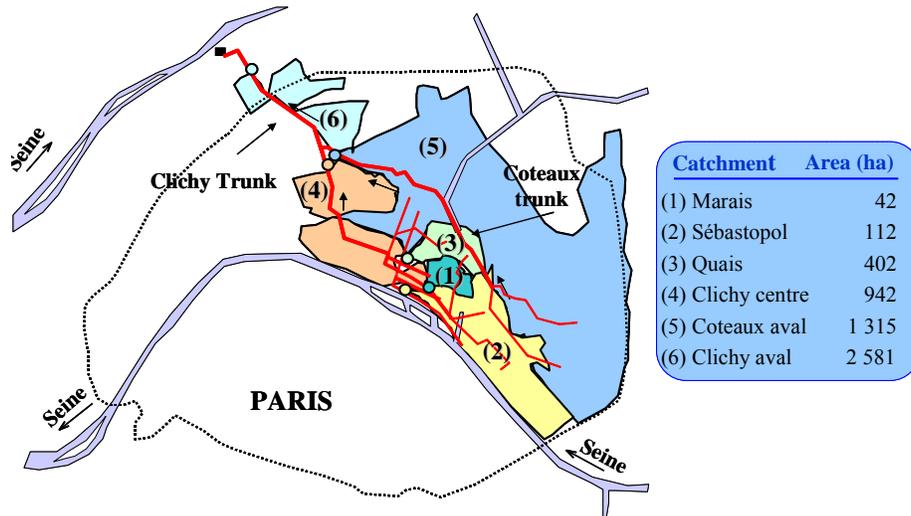


Figure 1: The OPUR experimental catchments and location of the 6 monitoring points

Three storm events were sampled between December 2004 and April 2005. Rainfall characteristics were reported in Table 1 as well as those of all the storm events studied on both catchments by Gasperi *et al.* (2006) between December 2003 and February 2006 ($n = 10$ and 13 for Marais and Clichy centre, respectively). As shown in Table 1, the three storms used for this work, were representative of those previously studied within the framework of the OPUR programme.

Table 1: Studied rain event characteristics

Date	Rainfall (mm)	Mean intensity (mm.h^{-1})	Max intensity (mm.h^{-1})	Rain duration (hh:min)	Previous dry period (d)
17/12/2004	5.8	1.3	5.1	04:34	0.6
05/04/2005	7.2	4.7	24.0	01:31	5.1
07/04/2005	8.8	12.8	48.0	00:41	1.9
Gasperi <i>et al.</i> (2006)	Min	1.5	0.5	00:05	0.05
	Med	6.2	3.3	03:20	2.9
	Max	23.5	28.0	09:12	15.0

Max intensity = maximum intensity with a 1-min time step

II.2. VICPOL procedure

For each rain event, about 25 l of WWF mean sample were reconstituted and then were fractioned following the VICPOL methodology. The VICPOL apparatus is illustrated in Figure 2a and characteristics are given in Table 2. A brief description of the applied method is described below. A pre-mixing operation was carried out on the initial samples since VICPOL procedure is based on the homogeneous suspension method (Gromaire *et al.*, 2003).

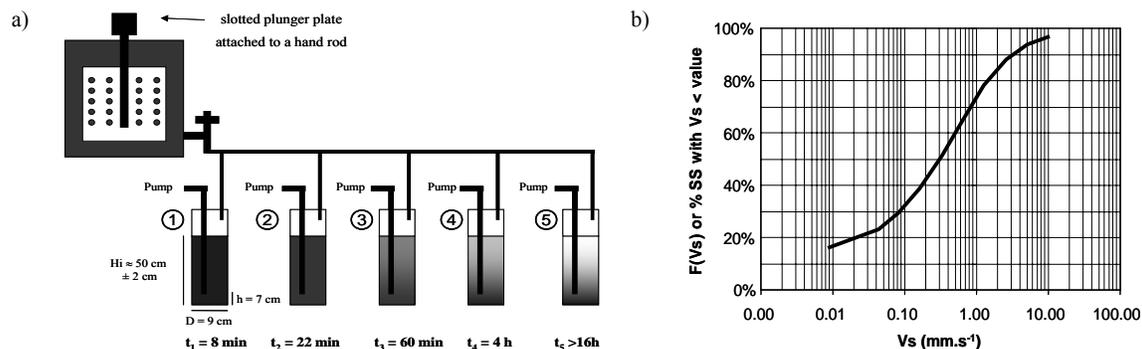


Figure 2: VICPOL settling device (2a) and typical settling velocity grading curve (2b)

No sample preparation was required before the fractioning. Hence, the 25-l mean sample was directly poured in the mixing tub, and was mixed with a slotted plunger plate attached to a hand rod (Figure 2a) until the test begins. At time t_0 , each settling column (Figure 2a) was filled with 3.1 l of the mean sample. At the end of each settling period (t_1, t_2, t_3, t_4, t_5), 750 ml of sub-sample was pumped from the respectively settling column (Nr. 1, 2, 3, 4, 5), and analysed to plot the SS or PAH settling velocity grading curves in accordance with the example illustrated in Figure 2b.

Table 2: Characteristics of the VICPOL procedure

Column (Nr)	Mean	1	2	3	4 ^(*)	5 ^(*)
Settling period (ti)	-	8 min	22 min	60 min	4 h	>16 h
Mean Vs (mm.s ⁻¹)	-	0.792	0.288	0.106	0.026	0.004
Introduced volume (l)	25	3.1	3.1	3.1	3.1 x 2	3.1 x 2
Sampled volume (l)	2	0.75	0.75	0.75	0.75 x 2	0.75 x 2

(*) Settling columns 4 and 5 were duplicated.

The vertical axis is the percentage of SS or pollutants with a settling velocity (V_s) less than the value shown on the horizontal axis and is plotted to a natural scale. The horizontal axis is the settling velocity (V_s) in mm.s⁻¹, plotted to a log scale, and with values increasing from left to right. This curve was constructed according to the following equations:

$$V_s(ji) = H_j / t_i \quad (1) \quad F(V_s ji) = C_j(t_i) / C_o \quad (2)$$

For equation 1, $V_s(ji)$ was the settling velocity in mm.s⁻¹, H_j the settling height of the column in mm, and T the settling period in s. For equation 2, $F(V_s)$ was the weight percentage of SS or pollutants with $V_s < V_s(ji)$, C_j the concentration of SS or pollutants measured in the sub-sample j , and C_o the concentration of SS or pollutants measured in the initial mean sample.

II.3. Analytical Procedure

PAHs within the different settling velocity fractions were analyzed by gas chromatography coupled with a mass spectrometer (GC-MS). According to previous results reported by Kafi-Benyahia (2006), it was decided to duplicate the settling columns 4 and 5,

where the SS concentrations of the sub-sample ranged respectively between 70 and 110 mg.l⁻¹ and between 35 and 65 mg.l⁻¹, in order to obtain a suitable mass of solids to perform the PAH quantification. All initial samples and sub-samples were analysed for 12 PAHs, including phenanthrene (P), anthracene (A), fluoranthene (Fluo), pyrene (Pyr), benzo[a]anthracene (B(a)A), Chrysene (Chrys), benzo[a]pyrene (B(a)P), benzo[k]fluoranthene (B(k)F), benzo[b]fluoranthene (B(b)F), dibenz[a, h]anthracene (D(ah)A), benzo[ghi]perylene (BPer) and indeno[1, 2, 3-cd]pyrene (IP). Samples were filtered using a succession of pre-combusted and pre-extracted filters, from 2.7 µm (GF/F, Whatman) to 0.45 µm (Millipore). The particulate fraction was Soxhlet extracted by a CH₂Cl₂ – MeOH mixture. After purification, sub-samples were analyzed by GC-MS (GCD 1800 A, Hewlett Packard). PAHs were quantified using a mixture of internal perdeuterated standards added to the samples prior to extraction, i.e. phenanthrene D10, pyrene D10 and benzo[a]pyrene D12. The GC apparatus was operating in the SIM mode and calibration curves were constructed. These curves were linear in the studied range and the determination coefficients were ≥ 0.99 . The whole analytical procedure was validated using certified samples such as marine sediment SRM1941a (NIST) (Rocher *et al.*, 2003 and 2004). All PAH contents in this paper are presented on dry weight basis.

III. Results and discussion

III.1. SS concentrations and PAH contents of initial samples

SS concentrations and PAH contents of WWF mean samples were reported in Table 3. PAH contents were expressed as the sum of 12 analyzed PAHs or as the sum of 6 PAHs legislated by the European Union Water Framework Directive (i.e. Fluo, B(a)P, B(k)F, B(b)F, BPer and IP). As shown in Table 3, SS concentrations, ranged from 284 to 306 mg.l⁻¹ and from 246 to 273 mg.l⁻¹ for Marais and Clichy centre samples, respectively. 12 PAH contents fluctuated in the 3.6 – 17.7 µg.g⁻¹ and 8.4 – 13.7 µg.g⁻¹ ranges for both catchments. PAH contents for the 16/12/2004 and 07/04/2005 storm were comparable to those reported for all the other storms on both catchments by Gasperi *et al.* (2006a). Nevertheless, the 05/04/2005 storm constituted an extreme case since it exhibited the highest PAH contents ever reported on both catchments (Table 3), i.e. 17.7 µg.g⁻¹. The sum of 6 PAHs represented about 50% of the total PAHs for both catchments. As previously mentioned by Gasperi *et al.* (2006b), this feature suggested that PAH distributions of WWF samples were quite similar for the three storms.

Table 3: SS concentrations and PAH contents of initial samples for both catchments

Date	SS (mg.l ⁻¹)		12 PAH (µg.g ⁻¹)		6 PAH (µg.g ⁻¹)		V _{DWF} /V _{WWF} (%)		
	Marais	Clichy	Marais	Clichy	Marais	Clichy	Marais	Clichy	
16/12/2004	290	273	3.6	8.9	1.9	4.5	34	72	
05/04/2005	306	246	17.6	13.7	9.5	7.5	14	46	
07/04/2005	284	265	12.2	8.4	6.6	4.7	12	55	
Gasperi <i>et al.</i> (2006a)	d10	205	174	3.1	2.9	1.4	1.5	16	42
	d50	290	230	4.4	9.4	2.0	4.4	40	69
	d90	445	331	13.3	12.4	6.8	6.7	65	83

d10, d50 and d90: first, median, and last deciles calculated over 10 and 13 rain events for the Marais and Clichy sites, respectively, % Particulate: percentage of PAH particle bound, V_{DWF}/V_{WWF}: volume of dry weather flow / volume of wet weather flow

In addition, PAHs were preferentially associated with SS, since the percentage of particle-bound PAHs was estimated between 84 and 97% whatever the site and the storm considered.

III.2. SS settling velocity grading curves at both sampling sites

The SS settling velocity grading curves for both catchments were illustrated on Figure 3. Settling velocities measured at the outlet of Marais catchment were higher than those measured for Clichy centre since V_{50} (50% of the mass of particles settled with a $V_s \leq V_{50}$) varied in the 0.24 – 0.58 mm.s⁻¹ and 0.06 – 0.32 mm.s⁻¹ ranges for Marais and Clichy centre catchments, respectively.

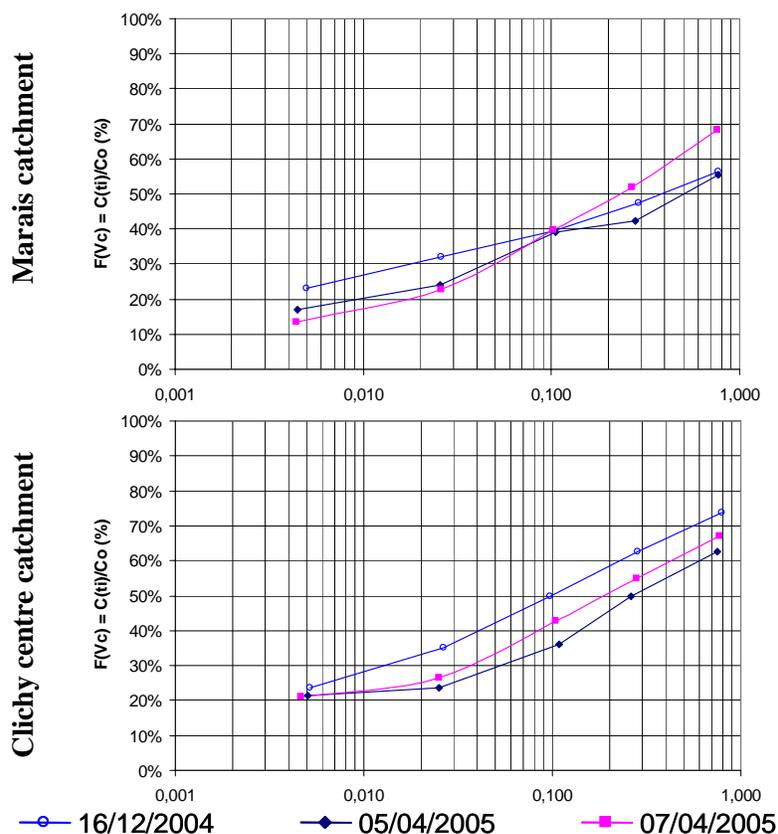


Figure 3: Settling velocity grading curves for Marais and Clichy centre catchments

When compared to previous results obtained with the VICPOL methodology on both catchments, investigations led by Kafi-Benyahia (2006) on the wet weather flow (WWF) revealed similar values of V_{50} for SS settling velocity grading curves for Marais ($n = 5$, $0.18 < V_{50} < 0.47$ mm.s⁻¹) and Clichy centre catchments ($n = 3$, $0.03 < V_{50} < 0.31$ mm.s⁻¹). However, these settling velocities appeared to be far lower than those reported in the literature (Chebbo, 1992, Pisano, 1996, Chancelier *et al.*, 1998). For example, Chebbo (1992) mentioned median V_{50} between 0.1 and 0.3 cm.s⁻¹, while Pisano (1996) reported median V_{50} in the 0.01 – 5.45 cm.s⁻¹ range. Such differences could be attributed to the type of devices and test methods used for measuring settling velocity, whose importance was demonstrated by Lucas–Aiguier *et al.* (1998).

Furthermore, though the settling velocity grading curves vary from one storm to another, a relation seemed to exist for both sites between V_{50} and the proportion of dry weather flow (DWF). The higher the proportion of DWF (V_{DWF}/V_{WWF} , Table 3), the lower the value of V_{50} . This relation could be explained by the lower settling velocities of suspended solids conveyed by dry weather flow. Indeed, Kafi-Benyahia (2006) evaluated, according to the VICPOL procedure, that V_{50} of SS distributions varied in the 0.009 - 0.060 mm.s⁻¹ and 0.016 - 0.028 mm.s⁻¹ ranges for Marais and Clichy centre catchments.

III.3. PAH settling velocity grading curves

In this section, only the sum of 6 PAHs, i.e. Fluo, B(a)P, B(k)F, B(b)F, BPer and IP, was considered. The results of the 3 storms for both sites were compiled to produce a more representative dataset. Thus, Figure 4 illustrated the zone of SS and PAH settling velocity grading curves and Table 4 reported the V_{30} and V_{50} (d10, d50 and d90) of the SS and PAH distributions within settling velocity fractions.

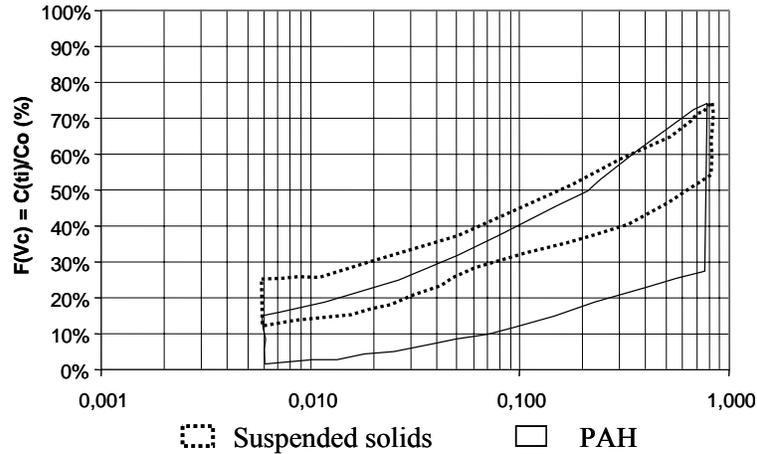


Figure 4: SS and PAH settling velocity grading curves (n = 6)

As demonstrated by Figure 4, the PAH distributions associated with SS with settling fractions differed from the SS distributions. Indeed, PAHs presented quasi-systematically higher settling velocities than SS. Median V_{30} and V_{50} for PAHs, respectively 0.23 and 0.74 mm.s^{-1} , were significantly higher than the median V_{30} and V_{50} for SS settling velocity grading curves (0.06 and 0.32 mm.s^{-1} , respectively).

Table 4: V_{50} and V_{30} for PAH and SS distributions

	V_{30} SS mm.s^{-1}	V_{30} PAH mm.s^{-1}	V_{30} PAH / V_{30} SS	V_{50} SS mm.s^{-1}	V_{50} PAH mm.s^{-1}	V_{50} PAH / V_{50} SS
d10	0.02	0.05	1.8	0.17	0.23	0.4
d50	0.06	0.23	4.4	0.32	0.74	2.3
d90	0.07	0.64	11.1	0.61	0.76	4.2

The higher settling velocities for PAH when compared to those for SS were also highlighted by the ratios of V_{30} PAH / V_{30} SS and V_{50} PAH / V_{50} SS (Table 4). Indeed, median V_{30} and V_{50} of PAH distributions were 2 to 5 times higher than those for SS. These results were of prime importance in terms of sewer management since this result suggested that the decantation of suspended solids efficiently reduce the PAH load of wet weather flow. In order to evaluate the efficiency of this treatment by decantation, the amount of PAHs caught when 50 or 70 % of the settleable solids are retained was determined. Table 5 reported the abatement (d10, d50 and d90) of the PAH load in such cases.

Table 5: Abatement of PAH load (in %) when 50% or 70% of SS are retained

		50% of SS are retained	70% of SS are retained
PAH abatement (%)	d10	45	70
	d50	66	81
	d90	80	87

Table 5 clearly emphasized that the decantation is an efficient treatment to reduce PAH load. For example, the median PAH abatement reached 81% when 70% of SS were retained and 66% for a sedimentation of 50% of the suspended solids.

III.4. Standardised PAH contents within settling velocity fractions

In order to determine whether PAHs were preferentially associated with a specific settling velocity fraction, the 6 and 12 PAH contents were calculated for each fraction. These contents were then standardised to the initial mean sample for comparison. Standardised contents (d10, d50 and d90) were illustrated on Figure 5.

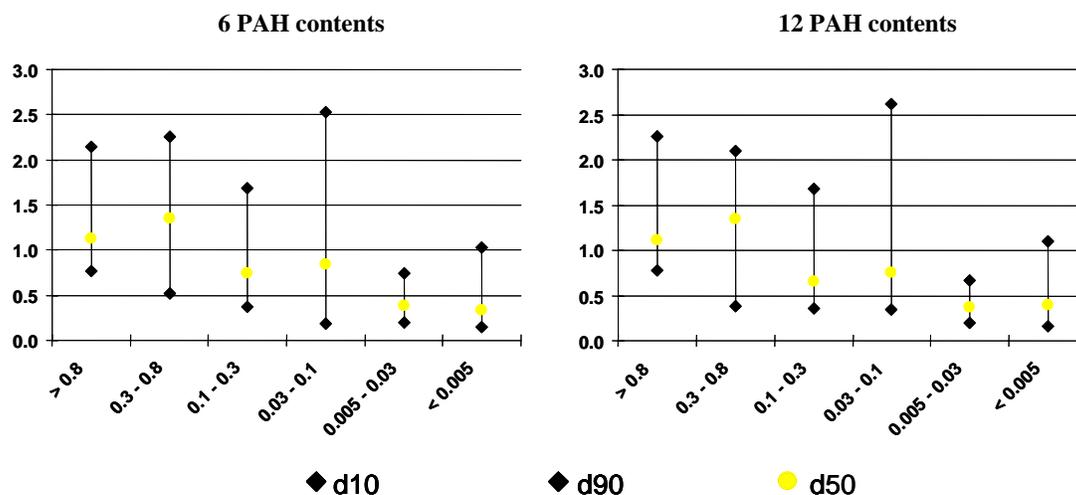


Figure 5: Standardised contents of PAHs within settling velocity fractions

Firstly, it appeared that the standardized contents of 6 or 12 PAHs reflected similar trends within settling velocity fractions. Whatever the settling velocity fraction considered, an important variability of standardised contents was observed. Globally, this variability was characterized by a d90/d10 ratio ranging from 3 to 6. Despite this variability, the first two settling fractions ($V_s > 0.3 \text{ mm.s}^{-1}$) seemed to exhibit the highest median standardised contents (1.12 and 1.36, respectively), while the last two settling fractions ($V_s < 0.03 \text{ mm.s}^{-1}$) seemed to present the lowest median contents (0.37 and 0.39, respectively). These results would indicate that PAHs are not preferentially associated with particles with $V_s < 0.03 \text{ mm.s}^{-1}$ but with particles with $V_s > 0.3 \text{ mm.s}^{-1}$. Considering the high variability of the standardized contents, these results should be nevertheless considered with care. These first results obtained for 3 storm events at both sites have to be confirmed and completed by further investigations.

IV. Conclusion

The objectives of this study aimed at investigating the PAH distributions associated with SS within settling velocity fractions during a storm. From these first investigations, some interesting features have been highlighted:

- (i) The settling velocities of the WWF suspended solids at Marais catchment were significantly higher than those for Clichy centre since V_{50} for SS distributions varied in the 0.24 – 0.58 mm.s^{-1} and 0.06 - 0.32 mm.s^{-1} ranges for both catchments.
- (ii) Though the SS settling velocity grading curves varied from one storm to storm, a relation was however observed between V_{50} and the proportion of DWF mixed to the wet weather flow. The higher the proportion of DWF, the lower the V_{50} .
- (iii) PAHs presented almost always higher settling velocities than SS. Indeed, median V_{30} and V_{50} of PAH distributions, respectively evaluated at 0.23 and 0.74 mm.s^{-1} , were 4 and 2 times higher than those for SS.

(iv) As regard these results, a reduction of PAH load at least equal or even higher than SS could be expected. This study indicated, for example, that the median PAH abatement could reach 66 and 81% when 50 and 70% of SS are retained.

(v) The evaluation of the standardised PAH contents seemed to indicate that PAHs are not preferentially associated with particles with $V_s < 0.3 \text{ mm.s}^{-1}$ but with particles $V_s > 0.3 \text{ mm.s}^{-1}$.

This work provides new relevant information on the PAH distributions associated with SS within settling velocity fractions. Such research improved the knowledge on the settling characteristics of sewage solids and confirmed that the decantation of suspended solids efficiently reduces the PAH load of wet weather flow. Nevertheless, these first results obtained for 3 rain events at both sites, have to be completed by more investigations.

Acknowledgement

This study has been performed within the framework of the OPUR research programme. The authors gratefully acknowledge the municipality of Paris, the Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP) and the Seine Normandy Water Agency (AESN) for their financial support.

References

- Bertrand-Krajewski, J.-L. (1994). Pollution des rejets urbains par temps de pluie : synthèse générale. Le Pecq, CIRSEE Lyonnaise des Eaux, 137 p.
- Chancelier, J. P., Chebbo, G. and Lucas-Aiguier, E. (1998). Estimation of settling velocities. *Water Research*, 32(11), 3461-3471.
- Colandini, V., Legret, M., Brosseau, Y. and Balades, J.-D. (1995). Metallic pollution in clogging materials of urban porous pavements. *Water Science and Technology*, 32(1), 57-62.
- Chebbo, G. (1992). Solides des rejets pluvieux urbains: caractérisation et traitabilité. PhD Thesis, Sciences et Techniques de l'Environnement, Paris, 413 p.
- Chebbo, G., Bertrand-Krajewski, J.-L., Gromaire, M. C. and Aires, N. (2003). Répartition des polluants des eaux urbaines par classes de vitesses de chute. Partie A : Description des protocoles de mesure. *Techniques Sciences et Méthodes*, 12, 50-58.
- Chebbo, G., Gromaire, M. C., Moilleron, R. and Varrault, G. (2006). OPUR : un observatoire des Polluants Urbains en Ile-de-France. *Techniques Sciences et Méthodes*, numéro spécial OPUR, Submitted.
- Gasperi, J., Kafi-Benyahia, M., Lorgeoux, C., Moilleron, R., Gromaire, M. C. and Chebbo, G. (2006a). Variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. *Techniques Sciences et Méthodes*, numéro spécial OPUR, Submitted.
- Gasperi, J., Moilleron, R. and Chebbo, G. (2006b). Spatial variability of PAH load of urban wet weather pollution in combined sewers. *Water Science and Technology*, In press.
- Gromaire, M. C., Garnaud, S., Saad, M. and Chebbo, G. (2001). Contribution of different sources to pollution of wet weather flows in combined sewers. *Water Research*, 35(2), 521-533.
- Gromaire, M. C., Saad, M. and Chebbo, G. (2003). Répartition des polluants des eaux urbaines par classe de vitesses de chute. Partie B : Analyse des méthodes de mesure. *Techniques Sciences et Méthodes*, 12, 59-68.
- Gromaire, M. C., Chebbo, G. and Saad, M. (1998). Origins and characteristics of urban wet weather pollution in combined sewer systems: the experimental urban catchment "Le Marais" in Paris. *Water Science and Technology*, 37(1), 35-43.
- Gromaire, M. C. (1998). La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : origines et caractéristiques. PhD Thesis, Sciences et Techniques de l'Environnement, Paris, 507 p.

Kafi-Benyahia, M. (2006). Variabilité spatiale des caractéristiques et des origines de la pollution de temps de pluie en réseau d'assainissement unitaire. PhD Thesis, Sciences et Techniques de l'Environnement, Paris, 482 p.

Krein, A. and Schorer, M. (2000). Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments. *Water Research*, 34(16), 4110-4115.

Lucas-Aiguier, E., Chebbo, G., Bertrand-Krajewski, J.-L., Gagne, B. and Hedges, P. (1998). Analysis of the methods for determining the settling characteristics of sewage and stormwater solids. *Water Science and Technology*, 37(1), 53-60.

Marsalek, J., Krishnappan, B. G., Exall, K., Rochfort, Q. and Stephens, R. P. (2005). An elutriation apparatus for assessing settleability of combined sewer overflows (CSOs). 10th International Conference on the Urban Drainage, Copenhagen, Denmark.

Michelbach, S. and Weiß, G. J. (1996). Settleable sewer solids at stormwater tanks with clarifier for combined sewage. *Water Science and Technology*, 33(9), 261-267.

Michelbach, S. and Wöhrle, C. (1992). Settleable solids in combined sewer system-measurement, quantity, characteristics. *Water Science and Technology*, 25(8), 181-188.

Tyack, J., Hedges, P. D. and Smisson, R. P. M. (1996). The relationship between settling velocity grading and the characteristics of the contributing catchment. *Water Science and Technology*, 33(9), 135-142.

Pisano, W. C. (1996). Summary: United States "sewer solids" settling characterization methods, results, uses and perspective. *Water Science and Technology*, 33(9), 109-115.

Rocher, V., Azimi, S., Moilleron, R. and Chebbo, G. (2003). Biofilm in combined sewer: wet weather pollution source or/and dry weather pollution indicator? *Water Science and Technology*, 47(4), 35-43.

Rocher, V., Azimi, S., Moilleron, R. and Chebbo, G. (2004). Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the "Le Marais" catchment (Paris, France): stocks, distributions and origins. *Science of the Total Environment*, 323(1-3), 107-122.

III.4.2 Conclusions sur la vitesse de sédimentation des HAP particulières des effluents unitaires de temps de pluie

L'étude des vitesses de sédimentation des HAP particulières des effluents unitaires de temps de pluie selon le protocole de mesure VICPOL avait pour finalité de déterminer si une relation existait entre la courbe de distribution par classes de vitesses de chute des MES et celle des HAP et par conséquent, de savoir si les HAP seraient préférentiellement associés à une classe de vitesses de chute.

Les vitesses de chute V_{50} et V_{30} des MES véhiculées par temps de pluie sur les sites OPUR ont été respectivement estimées entre 0,17 et 0,61 mm.s^{-1} et entre 0,05 et 0,07 mm.s^{-1} . Les vitesses de sédimentation observées sur le site du Marais se sont avérées supérieures à celles obtenues sur Clichy centre. Cette variation semble résulter sur le site aval d'une plus grande proportion d'eaux usées, dont les MES reflètent des vitesses de chute 10 fois inférieures à celles des effluents unitaires ($0,009 < V_{50} < 0,065 \text{ mm.s}^{-1}$).

Les résultats obtenus en termes de vitesse de chute des HAP particulières montrent que ces micropolluants présentent des vitesses de chute V_{30} et V_{50} quasi-systématiquement supérieures à celles des MES. En effet, les vitesses de chute médianes V_{30} et V_{50} ont été respectivement évaluées à 0,23 et 0,74 mm.s^{-1} pour les HAP.

Ces résultats suggèrent ainsi que le traitement par décantation des effluents unitaires de temps de pluie est un traitement particulièrement adapté au cas des HAP. Le Tableau IV.12 illustre parfaitement l'efficacité d'un tel traitement. Par exemple, un abattement médian de 81 % de la charge en HAP peut être escompté pour un abattement de 70 % des MES.

Tableau IV.12 : Abattement des HAP particulières (%) des effluents unitaires de temps de pluie pour un abattement de 50 et 70 % des MES

	Abattement MES	50 % des MES	70 % des MES
Abattement des HAP (%)	d10	45	70
	d50	66	81
	d90	80	87

La variabilité des teneurs normalisées au sein d'une même classe de vitesses de chute s'est montrée particulièrement importante, ce qui rend l'interprétation des résultats délicate. On note cependant que les teneurs sont légèrement plus élevées pour les deux premières fractions ($V_s > 0,03 \text{ mm.s}^{-1}$) et nettement plus faibles pour les deux dernières classes de vitesse de chute ($V_s < 0,03 \text{ mm.s}^{-1}$). Ces premiers résultats suggèrent que les HAP seraient préférentiellement associés aux particules présentant les plus fortes vitesses de sédimentation.

Néanmoins, ces résultats ont été établis pour un nombre encore limité d'événements pluvieux et sur deux sites de mesure. Ils demandent avant tout à être affinés pour un nombre plus important d'événements pluvieux. De plus, les distributions en HAP par classes de vitesses de chute observées dans le cadre de cette étude sont spécifiques aux effluents unitaires de temps de pluie et peuvent s'avérer différentes pour un effluent pluvial strict.

IV CONTRIBUTIONS DES EAUX USEES, DES EAUX DE RUISSELLEMENT ET DE L'ÉROSION DES STOCKS AUX FLUX D'HYDROCARBURES DE TEMPS DE PLUIE

Cette dernière partie a pour but d'estimer dans quelles proportions les eaux usées, les eaux de ruissellement et l'érosion des stocks accumulés par temps sec contribuent aux flux d'hydrocarbures générés par temps de pluie.

Sa finalité est double. Elle s'attache d'une part à déterminer si les résultats obtenus sur le bassin versant du Marais en termes de contribution (48 et 75 % des HA et des HAP proviennent de l'érosion des dépôts du réseau selon Gonzalez (2001)) sont extrapolables aux autres bassins versants de l'observatoire. Dans ce but, elle évalue pour les événements pluvieux étudiés si la contribution du réseau demeure une source importante de pollution, quelle que soit l'échelle considérée, ou au contraire, si elle est spécifique au bassin versant du Marais, où les conditions de transfert solide sont défavorables.

D'autre part, cette partie a pour but de vérifier que la nature des dépôts érodés à l'exutoire des différents bassins est identique à celle du dépôt identifié pour le bassin du Marais, à savoir la couche organique. Dans ce but, les teneurs en hydrocarbures des dépôts érodés ont été également évaluées.

IV.1 Méthodologie

IV.1.1 Données expérimentales

Les bilans de masse entrée – sortie ont été réalisés pour 5 à 11 événements pluvieux selon le bassin versant considéré. Les caractéristiques pluviométriques (d10, d50 et d90) sont reportées pour chaque bassin versant dans le Tableau IV.13.

Tableau IV.13 : Caractéristiques pluviométriques (d10, d50 et d90) des événements pluvieux considérés pour chaque bassin versant dans l'évaluation des contributions

Bassin	n	H (mm)	Imoy (mm.h ⁻¹)	Imax (mm.h ⁻¹)	Durée (hh:min)	DTS (jours)	V _{EU} /V _{Tot} (%) *
Marais	11	3,4-8,8	1,3-12,9	5,1-60,0	0:32-4:52	0,1-10,1	18-55
		6,2	2,0	15,0	2:14	1,9	42
Sébastopol	7	2,2-4,7	1,0-4,6	1,8-21,9	0:42-3:14	0,1-9,6	42-53
		3,2	1,4	6,0	2:09	1,6	43
Quais	5	2,6-5,5	1,0-8,0	6,2-29,6	0:38-6:16	0,1-3,6	41-73
		3,7	2,1	8,4	3:01	1,2	69
Clichy centre	9	3,0-18,1	0,7-3,6	6,3-68,7	1:29-4:12	0,0-5,9	45-80
		6,7	1,7	13,4	4:12	0,7	58
Coteaux aval	5	3,0-11,4	1,6-7,4	14,4-52,8	0:52-4:09	0,1-3,2	36-68
		5,6	2,6	26,1	2:12	1,2	52
Clichy aval	6	2,8-15,5	0,9-11,0	3,2-31,3	0:35-7:51	0,1-3,5	42-72
		6,0	1,8	5,4	3:10	0,6	60

(*) V_{EU}/V_{Tot} = volume eaux usées / volume total à l'exutoire lors d'un événement pluvieux

Afin de comprendre le transfert des hydrocarbures par temps de pluie dans le réseau d'assainissement, il est primordial de disposer, pour les différentes échelles spatiales considérées, d'événements pluvieux présentant des caractéristiques pluviométriques proches. De manière générale, le Tableau IV.13 confirme que les événements pluvieux considérés pour chacun des bassins versants reflètent des caractéristiques pluviométriques proches. Cependant, le site de Quais se différencie légèrement des autres bassins avec une proportion plus importante d'événements pluvieux de plus faible intensité, comme l'atteste le ratio V_{EU}/V_{Tot} .

IV.1.2 Bilan de masse entrée - sortie

Pour évaluer la contribution des eaux usées de temps sec, des eaux de ruissellement et de l'érosion des stocks aux flux de MES et d'hydrocarbures de temps de pluie, un bilan de masse entre l'entrée et la sortie du réseau a été réalisé à l'échelle de l'événement pluvieux à l'exutoire de chaque bassin (Figure IV.14).

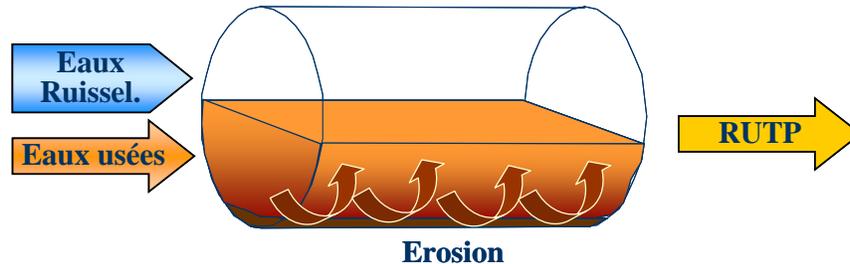


Figure IV.14 : Bilan de masse entrée – sortie dans un réseau d'assainissement unitaire

La masse de polluant apportée par l'érosion des stocks a été obtenue par différence entre la masse sortante et les masses entrantes selon l'équation suivante :

$$M_{\text{érosion}} = M_{\text{RUTP}} - M_{\text{eaux usées}} - M_{\text{eaux de ruissellement}} \quad \text{Équation 1}$$

Chaque terme de cette équation a été calculé de la manière suivante.

- *Masse de MES ou d'hydrocarbures transitant à l'exutoire (M_{RUTP})* : cette masse a été évaluée à partir de la concentration moyenne mesurée et du volume écoulé à l'exutoire de chaque bassin versant au cours de l'événement pluvieux.

- *Masse de MES ou d'hydrocarbures véhiculée par les eaux usées ($M_{\text{eaux usées}}$)* : il a été admis que les flux d'eaux usées véhiculés au cours de l'événement sont identiques à ceux mesurés à l'exutoire du bassin par temps sec, pour le même type de journée et au cours de la même période. La masse de MES ou d'hydrocarbures véhiculée par les eaux usées a donc été estimée à partir des divers pollutogrammes réalisés sur chaque bassin versant (Partie III).

- *Masse de MES ou d'hydrocarbures véhiculée par les eaux de ruissellement ($M_{\text{eaux de ruissellement}}$)* : la masse véhiculée par les eaux de ruissellement a été obtenue à partir du volume ruisselé et d'une estimation de la concentration des eaux de ruissellement. Tout d'abord, le volume ruisselé a été déduit par différence entre le volume total écoulé à l'exutoire et le volume enregistré en période de temps sec. Puis, les concentrations des eaux de ruissellement ont été évaluées à partir des concentrations des eaux de ruissellement de chaque surface urbaine et de leur ventilation au sein du bassin versant.

Tableau IV.14 : Concentrations en HA et en HAP des eaux de ruissellement (toutes surfaces confondues)

Bassin versant	Marais	Sébastopol	Quais	Clichy centre	Coteaux aval	Clichy aval
MES (mg.l ⁻¹)	25-85 41	26-91 43	34-102 54	30-96 48	31-99 50	31-98 50
HA (µg.l ⁻¹)	72-342 157	65-345 150	107-399 194	86-370 171	93-380 178	93-379 179
HAP (µg.l ⁻¹)	0,34-1,84 0,76	0,33-1,94 0,79	0,33-2,01 0,81	0,33-1,96 0,79	0,32-1,98 0,80	0,32-1,97 0,79

Le Tableau IV.14 reporte les concentrations (d10, d50 et d90) en MES, en HA et en HAP des eaux de ruissellement (toutes surfaces confondues) pour chaque bassin.

Afin de tenir compte de la variabilité de la qualité des eaux de ruissellement d'une pluie à une autre, 3 hypothèses, correspondant respectivement aux d10, d50 et d90 des concentrations des eaux de ruissellement, ont été considérées (Tableau IV.14).

IV.2 Contributions aux flux de temps de pluie

IV.2.1 Cas des MES

Les contributions des eaux de ruissellement, des eaux usées et de l'érosion des stocks aux flux de MES de temps de pluie sont illustrées sur la Figure IV.15. Les contributions sont présentées selon les 3 hypothèses précédemment émises en somme des masses sur l'ensemble des événements pluvieux.

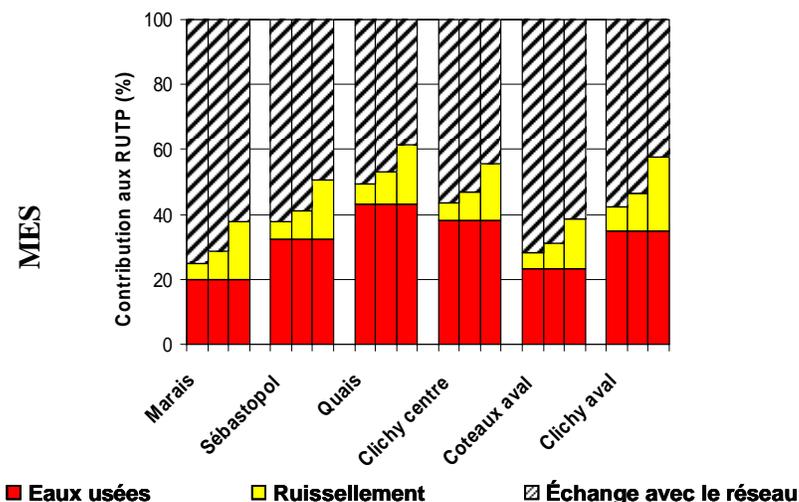


Figure IV.15 : Contributions (en %) aux flux de MES générés par temps de pluie à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR (selon les 3 hypothèses précédemment émises)

La Figure IV.15 indique de manière générale, que les eaux de ruissellement contribuent peu aux flux de MES générés par temps de pluie, quel que soit le site considéré. Selon l'hypothèse médiane, la contribution imputable aux eaux de ruissellement varie entre 7 et 12 %. Au maximum, cette contribution atteint entre 18 et 24 %. Comparativement aux eaux de ruissellement, les eaux usées sont responsables d'une fraction plus importante des flux de MES. Ces dernières génèrent, en médiane, de 20 à 44 % des flux de MES transitant par temps de pluie à l'exutoire. La contribution des eaux usées reflète un profil identique à celui de la proportion d'eaux usées dans les effluents unitaires de temps de pluie (Figure IV.16).

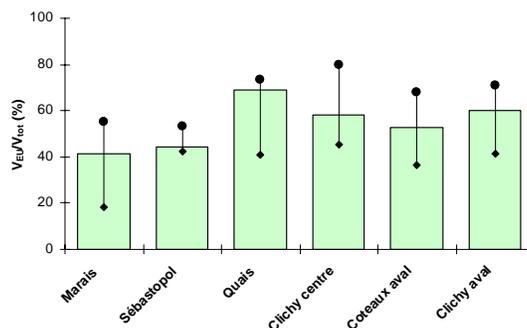


Figure IV.16 : V_{EU}/V_{tot} (en %) à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR

Enfin, l'érosion des stocks accumulés par temps sec dans le réseau constitue une source importante en MES, quel que soit le site considéré. Cette source génère, suivant le site et en somme des masses sur les événements pluvieux étudiés, de 47 à 69 % des MES. Selon l'hypothèse haute, la contribution minimale du réseau demeure supérieure à 40 %.

A l'échelle du bassin versant du Marais, les résultats obtenus sont en accord avec ceux initialement cités par Gromaire (1998). Pour 31 événements pluvieux, Gromaire (1998) a en effet indiqué que les MES provenaient à 63 % (min - max = 40 - 81 %) de l'érosion des stocks, à 15 % (9 - 25 %) des eaux de ruissellement et à 21 % (4 - 43 %) des eaux usées. Sur l'ensemble de la zone OPUR, ces résultats coïncident également avec ceux reportés par Kafi-Benyahia *et al.* (2006)⁶ pour un nombre plus important d'événements pluvieux.

IV.2.2 Cas des hydrocarbures

Les contributions des trois sources de pollution aux flux d'hydrocarbures de temps de pluie sont représentées sur la Figure IV.17.

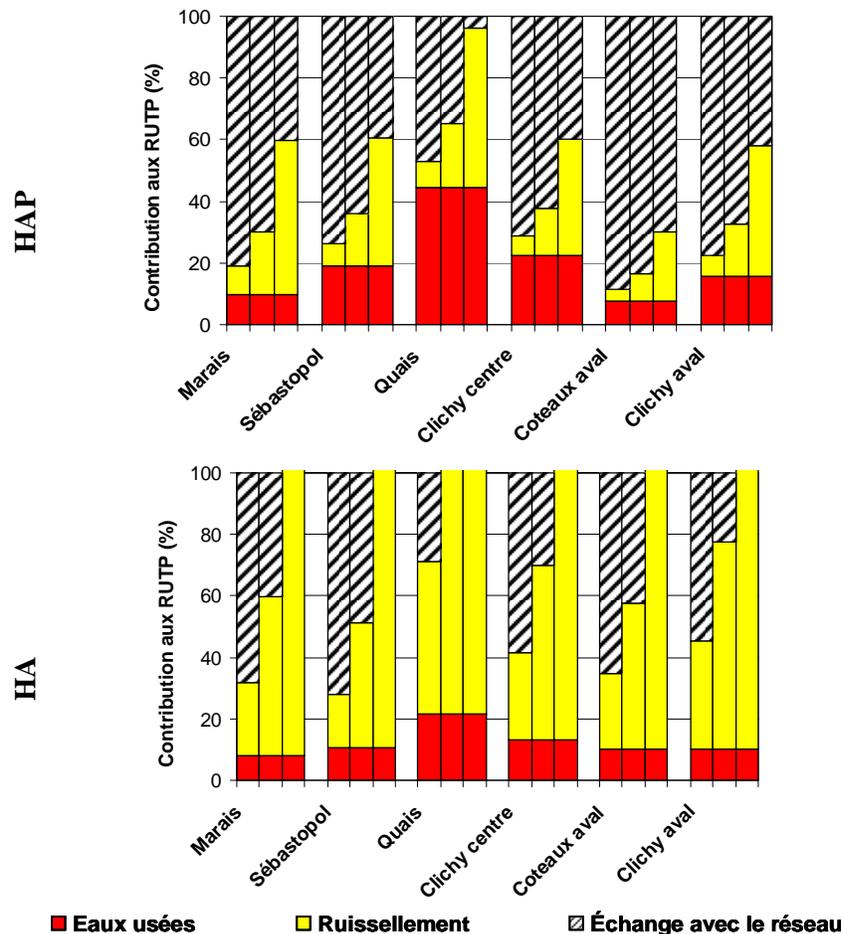


Figure IV.17 : Contributions (en %) aux flux de HA et de HAP générés par temps de pluie à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR (selon les 3 hypothèses précédemment émises)

⁶ Contributions des différentes sources aux flux de polluants de temps de pluie. M. Kafi-Benyahia, J. Gasperi, M. C. Gromaire, R. Moilleron, G. Chebbo. *Techniques Sciences et Méthodes 2006*. Sous presse.

A l'image des MES, les eaux usées contribuent de manière non négligeable à la pollution de temps de pluie. Elles génèrent entre 8 et 45 % des flux en HAP et entre 8 et 20 % des flux en HA. Pour les HA et dans une plus forte mesure pour les HAP, le site de Quais se différencie des autres bassins versants avec une contribution plus importante des eaux usées. Cette différence découle en partie de la plus forte proportion d'eaux usées dans les effluents unitaires à l'exutoire de ce bassin versant suite à un plus grand nombre d'événements pluvieux de plus faible intensité (Figure IV.16).

La contribution des eaux de ruissellement diverge selon le composé considéré. Pour les HAP, les eaux de ruissellement contribuent dans une moindre mesure aux flux de temps de pluie que les échanges avec le réseau ou les eaux usées. Leur contribution a été estimée en somme sur l'ensemble des pluies étudiées entre 9 et 21 % et peut atteindre jusqu'à 52 % dans le cas d'une hypothèse haute. Pour les HA, les résultats s'avèrent relativement variables selon l'hypothèse considérée pour les concentrations des eaux de ruissellement. Cette caractéristique découle notamment de la très grande variabilité des concentrations en HA des eaux de ruissellement d'un événement à un autre ($3,7 < d_{90}/d_{10} < 5,3$). Selon l'hypothèse médiane, les eaux de ruissellement s'avèrent cependant la principale source de pollution sur la quasi-totalité des bassins. Elles représentent de 41 à 89 % de la masse de HA véhiculée par temps de pluie.

Sur le bassin versant du Marais, les résultats obtenus actuellement sont en accord avec ceux initialement reportés par Gonzalez (2001) pour les HA (Figure IV.18). Quelle que soit la période considérée, les contributions des eaux usées restent relativement faibles (8 et 14 %, respectivement pour la phase 1 et 2 du programme OPUR), comparativement à celles des eaux de ruissellement (39 et 52 %) ou des échanges avec le réseau (47 et 40 %).

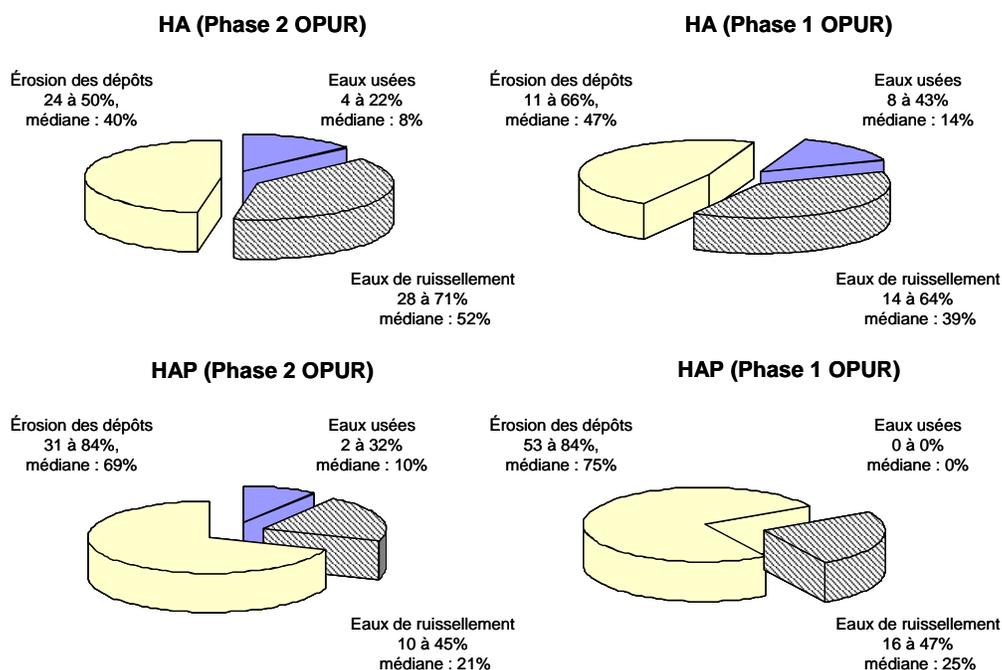


Figure IV.18 : Contributions des trois sources aux flux de HA et HAP à l'exutoire du Marais entre 1996 et 1997 (Gonzalez, 2001) et entre 2004 et 2005, en somme sur l'ensemble des événements pluvieux étudiés

Pour les HAP, les résultats actuels divergent de ceux initialement observés (Figure IV.18). Alors que Gonzalez (2001) attribue uniquement la pollution aux eaux de ruissellement et aux échanges avec le réseau (respectivement 75 % et 25 %), les récentes investigations démontrent que les eaux usées de temps sec contribuent également à la pollution

de temps de pluie. Cette contribution est estimée à 10 %, en somme sur les évènements étudiés. Cette différence découle notamment des concentrations aujourd'hui observées pour les eaux usées de temps sec sur le bassin versant du Marais ($d_{10} = 0,25$ et $d_{90} = 1,13 \mu\text{g.l}^{-1}$) suite à une amélioration du protocole analytique.

Afin de mieux comprendre les processus de transfert des MES et des hydrocarbures par temps de pluie et ainsi mieux cerner l'importance des échanges avec le réseau, la contribution du réseau (en %) aux flux en MES, HA et HAP peut être reportée sur l'ensemble de la zone OPUR à l'intensité de l'évènement pluvieux (Figure IV.19).

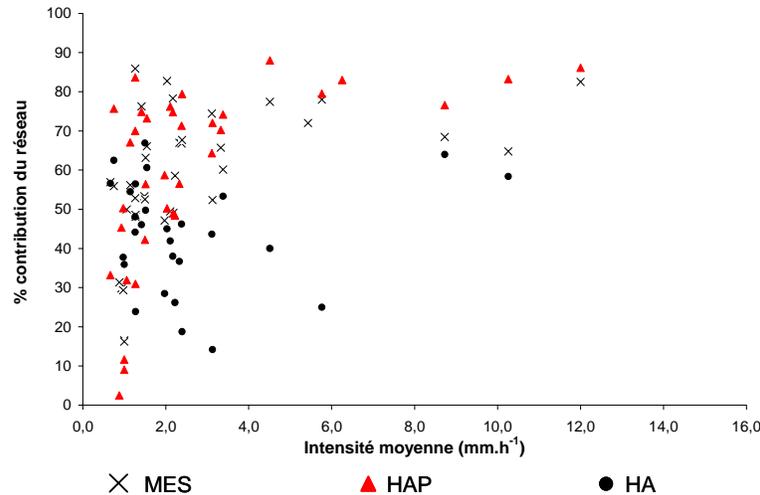


Figure IV.19 : Contributions (en %) des échanges avec le réseau aux flux de MES, HA et HAP générés par temps de pluie au sein de la zone OPUR

Ce graphe met d'une part en exergue un comportement similaire entre les MES et les HAP, alors que les HA présentent un profil légèrement différent. Quel que soit le composé considéré, la Figure IV.19 indique que la contribution du réseau semble augmenter avec l'intensité de l'évènement pluvieux jusqu'à une intensité limite environ égale à $3,5 \text{ mm.h}^{-1}$. Au-delà de cette intensité, la contribution du réseau semble se stabiliser. Cette contribution atteint au maximum 75 et 80 % pour les MES et les HAP.

IV.3 Nature des particules érodées

Les teneurs en HA et en HAP des particules érodées ont été déterminées à partir des masses de polluants issues de l'érosion et de la masse de MES érodées. Ces teneurs (d_{10} , d_{50} et d_{90}), consignées dans le Tableau IV.15, sont comparées à celles des eaux usées de temps sec et des différents dépôts présents au sein du réseau (Rocher *et al.*, 2004a ; Gonzalez, 2001).

Les teneurs en HA des particules érodées s'avèrent supérieures à la fois à celles des dépôts présents au sein du réseau et à celles des particules véhiculées par les eaux usées temps sec (Tableau IV.15). La grande variabilité des concentrations en HA des eaux de ruissellement, engendrant une forte variabilité des teneurs, ne permet pas d'identifier clairement pour les HA la nature du dépôt érodé. En revanche, les teneurs en HAP des particules érodées sont relativement stables, quelle que soit l'hypothèse considérée sur la concentration des eaux de ruissellement. Ces dernières s'avèrent comparables à celles obtenues pour la couche organique puisqu'elles varient entre $2,7$ et $20,2 \mu\text{g.g}^{-1}$ avec une valeur médiane égale à $8,5 \mu\text{g.g}^{-1}$. Les investigations menées par Kafi-Benyahia *et al.* (2006) ont révélé que les teneurs en matières volatiles et en matières

organiques des particules érodées correspondent à celles d'un dépôt de type organique, comparable à la couche organique. L'évaluation des teneurs en HAP abonde dans ce sens.

Tableau IV.15 : Teneurs en HA et en HAP des particules érodées, des eaux usées de temps sec et des dépôts présents au sein du réseau (couche organique, dépôt grossier et biofilm)

		HAP ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	HA ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Particules érodées	Phase 2 OPUR	2,7-20,2	136-989
		8,5	464
Couche organique	Phase 2 OPUR	2,7-14,8	60-205
		7,6	99
	Rocher <i>et al.</i> (2004a)	2,1-31,7	55-85
		5,4	62
Gonzalez (2001)	-	97-260	
Dépôt grossier	Phase 2 OPUR	9,3-54	18-74
		44,2	44
	Rocher <i>et al.</i> (2004a)	3,9-45,1	21-150
		23,3	34
Gonzalez (2001)	-	5-369	
Biofilm	Rocher <i>et al.</i> (2004a)	0,1-5,5	119-262
		2	204
	Gonzalez (2001)	-	198-518
Eaux usées	Phase 2 OPUR	1,3-6,1	78-230
		3,3	135

L'ensemble de ces observations démontrent globalement, quel que soit le bassin versant, que la nature du stock érodé par temps de pluie dans le réseau est de type organique. Cependant, les investigations menées par Kafi-Benyahia (2006) indiquent que le linéaire de réseau, pour lequel les conditions de transport sont favorables à la formation de la couche organique, est très réduit. Par ailleurs, la recherche d'une couche organique au sein de ces collecteurs s'est avérée infructueuse. Bien que ces recherches nécessitent d'être approfondies, il est envisageable que les dépôts contribuant aux flux de temps de pluie aient une composition comparable à celle de la couche organique mais se présentent sous une forme différente de celle habituellement observée sur le bassin versant du Marais.

IV.4 Conclusions sur les contributions des trois sources de pollution aux flux d'hydrocarbures de temps de pluie

Cette dernière partie avait pour vocation d'évaluer la contribution des eaux de ruissellement, des eaux usées et de l'érosion des dépôts aux flux d'hydrocarbures générés par temps de pluie. Plusieurs informations ont été mises en exergue.

- Quel que soit le bassin considéré, l'érosion des stocks du réseau constitue une source importante de MES, de HAP et dans une moindre mesure de HA. Selon l'hypothèse médiane, la contribution des échanges est estimée entre 47 et 69 % pour les MES, entre 35 et 70 % pour les HAP et entre 21 et 45 % pour les HA. Cette contribution semble augmenter avec l'intensité de l'événement pluvieux. Au-delà d'une certaine intensité, la contribution du réseau semble se stabiliser et atteint respectivement 75 et 80 % pour les MES et les HAP.
- La contribution des eaux de ruissellement diverge selon la famille de composés considérés. Pour les HAP, les eaux de ruissellement contribuent en somme sur l'ensemble des pluies étudiées entre 9 et 21 % et peut atteindre jusqu'à 52 % dans le cas d'une hypothèse haute. Pour les HA, les eaux de ruissellement s'avèrent la

principale source de pollution. Elles représentent de 41 à 89 % des flux de HA dans le cas d'une hypothèse médiane et dépassent 100 % pour une hypothèse haute.

- Les dépôts érodés sur les bassins versants de l'OPUR sont d'une nature organique, comparable à celle de la couche organique identifiée sur le Marais (Ahyerre, 1999 ; Oms, 2003). Cependant, les investigations réalisées jusqu'à présent n'ont pas permis de localiser ce dépôt pour les autres bassins versants. Ces recherches suggèrent que ce dépôt organique est probablement présent sous une autre forme différente de celle habituellement observée.

L'ensemble de ces résultats témoigne à nouveau de l'homogénéité spatiale des processus de transfert des hydrocarbures au sein de la zone OPUR. Les résultats obtenus sur le bassin versant du Marais se sont en effet avérés comparables à ceux observés sur les autres bassins. Ces résultats suggèrent entre autres que les processus de transfert des hydrocarbures dans le réseau d'assainissement n'évoluent pas en fonction des échelles spatiales considérées (de 42 à 2 580 ha) mais semble plutôt dépendre des caractéristiques de l'événement pluvieux.

V CONCLUSIONS SUR L'INTRODUCTION ET LE TRANSFERT DES HYDROCARBURES PAR TEMPS DE PLUIE DANS LE RESEAU PARISIEN

Les différentes étapes de cette partie ont permis d'améliorer les connaissances sur l'introduction et le transfert des micropolluants dans un réseau d'assainissement unitaire par temps de pluie.

La première étape, menée sur les VIRAs de temps de pluie, a permis de disposer de données fiables sur les concentrations en hydrocarbures des eaux de ruissellement de chaussées et de toitures. Ces connaissances se sont avérées indispensables pour mieux cerner les concentrations des effluents unitaires de temps de pluie et leur transfert dans le réseau.

La comparaison des concentrations souligne une évolution de la pollution en hydrocarbures entre l'entrée et la sortie du réseau d'assainissement lors d'un événement pluvieux (Figure IV.20). Ce constat confirme que le réseau d'assainissement contribue à la pollution en hydrocarbures de temps de pluie et qu'une partie de cette pollution provient de l'érosion des stocks accumulés dans le réseau en période de temps sec.

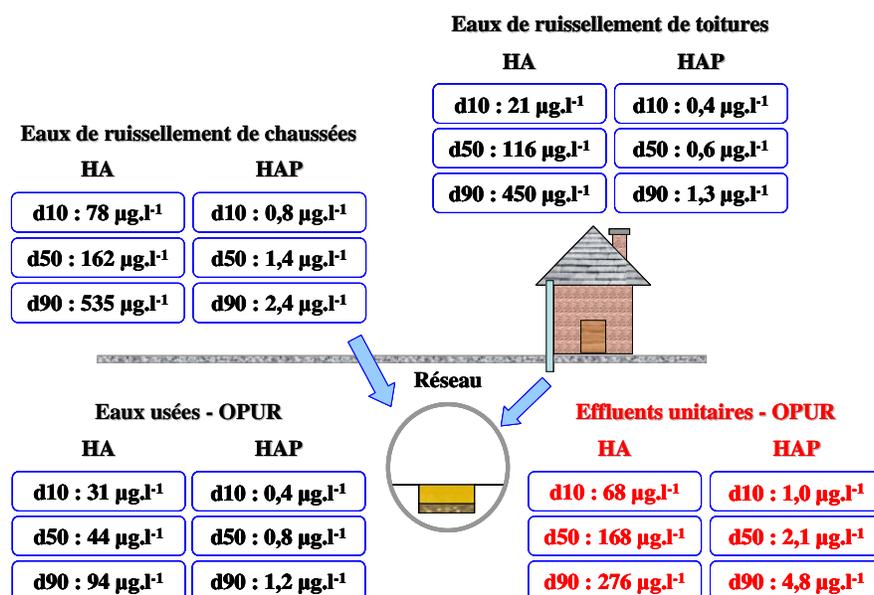


Figure IV.20 : Concentrations en HA et en HAP des VIRAs de temps de pluie, des eaux usées de temps sec et des effluents unitaires de temps de pluie sur l'ensemble de la zone OPUR

La seconde étape s'est concentrée sur l'étude de la variabilité spatiale des hydrocarbures transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissement. Cette dernière délivre un panel d'informations sur le transfert de ces micropolluants à différentes échelles spatiales :

- Les concentrations totales ou individuelles en HA et en HAP s'avèrent statistiquement comparables sur chacun des six bassins versants. Ce résultat démontre l'homogénéité spatiale des caractéristiques des hydrocarbures transitant par temps de pluie pour les échelles spatiales considérées (de 42 à 2 580 ha). Les concentrations médianes obtenues pour chaque bassin versant sont synthétisées sur la Figure IV.21.
- A l'image des concentrations, l'analyse statistique a démontré l'homogénéité des flux en HA et en HAP véhiculés par les effluents unitaires de temps de pluie à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR. A l'échelle de l'événement pluvieux, les flux

médians par unité de surface active ont été respectivement estimés entre 7 et 20 $\text{g} \cdot \text{ha}^{-1}$ pour les HA et entre 93 et 251 $\text{mg} \cdot \text{ha}^{-1}$ pour les HAP (Figure IV.21).

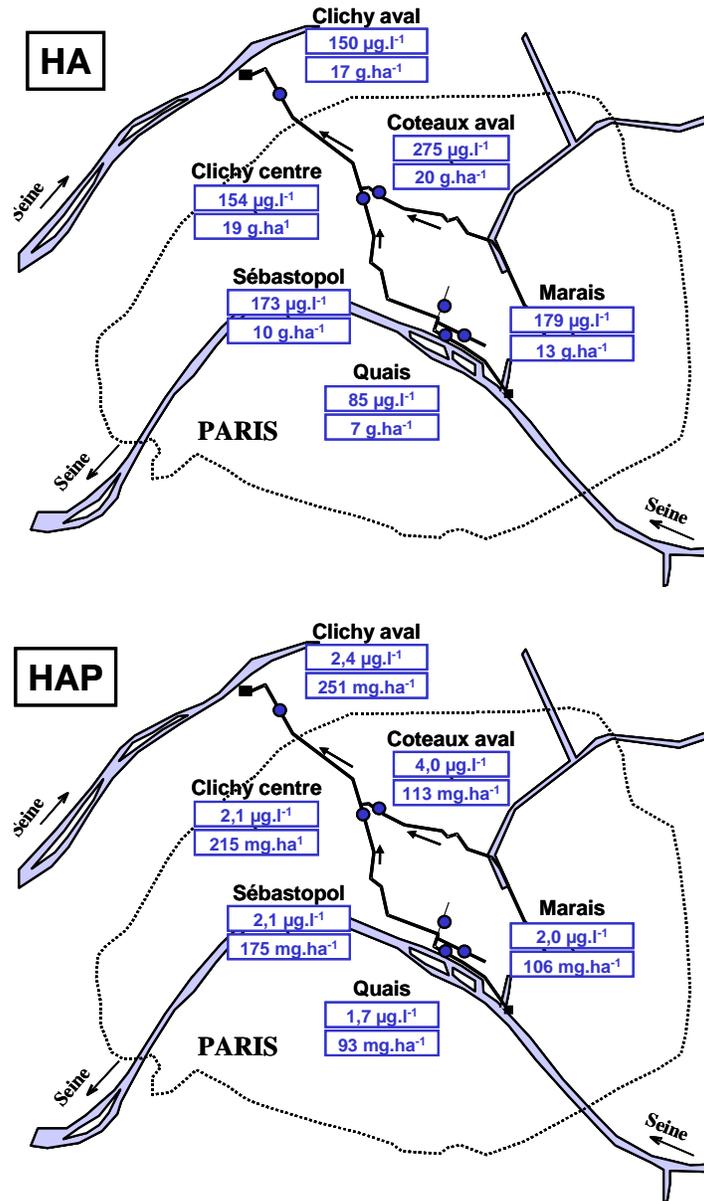


Figure IV.21 : Concentrations et flux médians par unité de surface active en HA et en HAP à l'échelle de l'événement pluvieux à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR

- Aucune évolution spatiale significative de la répartition dissous - particulaire n'a été observée entre les différents bassins versants. Dans les effluents unitaires de temps de pluie, les particules en suspension s'avèrent le principal vecteur des HAP (en médiane de 89 à 96 %) et dans une moindre mesure des HA (en médiane de 67 à 86 %). Les répartitions dissous - particulaires des effluents unitaires de temps de pluie sont comparables pour les HAP, mais différent significativement pour les HA de celles des eaux usées de temps sec. La plus forte proportion de HA particulaires dans les effluents unitaires résulte de l'érosion des dépôts au sein du réseau.

- L'étude qualitative confirme d'une part l'homogénéité spatiale des distributions en HA et en HAP au sein de la zone OPUR. Les distributions aliphatiques témoignent de la combinaison d'apports biologiques et pétroliers, alors que les distributions aromatiques reflètent une contamination majoritairement pyrolytique. D'autre part, l'étude qualitative indique des profils relativement proches entre les eaux usées de temps sec et les effluents unitaires de temps de pluie, suggérant ainsi que les eaux usées et l'érosion de la couche organique (dont les distributions en HA et HAP coïncident avec celles des eaux usées) contribuent fortement à la pollution de temps de pluie, comparativement aux eaux de ruissellement.
- La nature des particules est également homogène sur les six bassins versants de l'observatoire. Les vitesses de sédimentation médianes V_{30} et V_{50} des HAP particulières des effluents unitaires de temps de pluie, respectivement évaluées à 0,23 et 0,74 mm.s⁻¹, s'avèrent supérieures à celles des MES. Ce constat suggère que le traitement par décantation des effluents unitaires peut être un moyen particulièrement adapté pour réduire efficacement la pollution particulière en HAP.

La dernière étape de cette partie avait d'une part pour vocation d'évaluer dans quelles proportions les eaux usées, les eaux de ruissellement et l'érosion des stocks accumulés dans le réseau contribuent aux flux d'hydrocarbures générés par temps de pluie. Les résultats témoignent à nouveau de l'homogénéité spatiale des processus de transfert des hydrocarbures au sein de la zone OPUR.

- Quel que soit le bassin considéré, l'érosion des stocks du réseau constitue une source importante de MES, de HAP et dans une moindre mesure de HA. Selon l'hypothèse médiane, la contribution des échanges est estimée entre 47 et 69 % pour les MES, entre 35 et 70 % pour les HAP et entre 21 et 45 % pour les HA. Cette contribution semble augmenter avec l'intensité de l'événement pluvieux. Au-delà d'une certaine intensité, la contribution maximale avoisine 75 et 80 % pour les MES et les HAP.
- La contribution des eaux de ruissellement diverge selon la famille de composés considérés. Pour les HAP, les eaux de ruissellement contribuent en somme sur l'ensemble des pluies étudiées entre 9 et 21 % et peut atteindre jusqu'à 52 % dans le cas d'une hypothèse haute. Pour les HA, les eaux de ruissellement s'avèrent la principale source de pollution. Elles représentent de 41 à 89 % des flux de HA dans le cas d'une hypothèse médiane et dépassent 100 % pour une hypothèse haute.
- Les eaux usées représentent également une fraction non négligeable des flux de polluants de temps de pluie. Selon l'hypothèse médiane, elles génèrent entre 8 et 45 % des flux en HAP et entre 8 et 20 % des flux en HA.

D'autre part, la dernière étape s'est intéressée à la nature du dépôt issu de l'échange avec le réseau. Selon les investigations menées par Kafī-Benyahia *et al.* (2006), les teneurs en matières volatiles et en matières organiques des particules érodées correspondent à celles d'un dépôt de type organique, comparables à celles attribuées à la couche organique. L'évaluation des teneurs en HAP abonde également dans ce sens. Cependant, les tentatives de localisation de la couche organique au sein des collecteurs où les conditions de transport sont favorables à sa formation, se sont révélées infructueuses. Ces premières investigations laissent à penser que les dépôts contribuant aux flux de temps de pluie ont une nature comparable à celle de la couche organique, mais se présentent éventuellement sous une autre forme que celle habituellement observée sur le bassin versant du Marais.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Regards de chaussées : France



(<http://www.manhole-covers.net>)

« *Savoir pour prévoir, afin de pouvoir* »

- Auguste Comte -
Philosophe français (1798 - 1857)

I SYNTHÈSE DES PRINCIPAUX RESULTATS

Ce doctorat, intitulé « Introduction et transfert des hydrocarbures à différentes échelles spatiales dans un réseau d'assainissement parisien » a été effectué au Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement sous la direction de Ghassan Chebbo et de Régis Moilleron. Cet travail s'est intégré dans la phase 2 du programme OPUR et a eu pour vocation de répondre aux diverses interrogations soulevées suite aux résultats obtenus sur le bassin versant du Marais.

Dans le cas des hydrocarbures, trois questions ont été clairement formulées :

- Les flux et la nature des hydrocarbures transitant par temps sec et par temps de pluie évoluent-ils en fonction de l'échelle spatiale ?
- La contribution du réseau demeure-t-elle, quelle que soit l'échelle spatiale considérée, la source majeure des flux de polluants générés par temps de pluie ?
- Quelle est la décantabilité des HAP particuliers des effluents unitaires de temps de pluie aux différentes échelles spatiales considérées ?

Face à ces interrogations, le dispositif expérimental de la phase 2 du programme OPUR a été initié. Ce dispositif, constitué d'une série de 6 bassins versants de taille croissante, a permis l'étude à différentes échelles spatiales (de 42 à 2 580 ha) des eaux usées de temps sec et des effluents unitaires de temps de pluie.

Au-delà de ces interrogations, la connaissance précise par temps sec et par temps de pluie des modes d'introduction des polluants dans le réseau est apparue une étape incontournable pour mieux comprendre les mécanismes de transfert des hydrocarbures dans le réseau. C'est pourquoi une partie de ces travaux s'est orientée vers l'étude des Voies d'Introduction des micropolluants dans le Réseau d'Assainissement (VIRA). Ces trois années de recherches ont ainsi permis d'améliorer les connaissances actuelles sur l'introduction et le transfert par temps sec et par temps de pluie des hydrocarbures à différentes échelles spatiales. Elles offrent en l'occurrence une vision globale du comportement et du devenir des hydrocarbures au sein du réseau d'assainissement parisien.

I.1 Introduction et transfert des hydrocarbures par temps sec

La caractérisation des eaux usées a mis en exergue une relative homogénéité des concentrations moyennes journalières en HA et en HAP sur les bassins versants étudiés. A l'échelle de la zone OPUR, les concentrations (d10, d50 et d90) ont été respectivement estimées à 31, 44 et 94 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour les HA et à 0,37, 0,80 et 1,21 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour les HAP (Figure V.1).

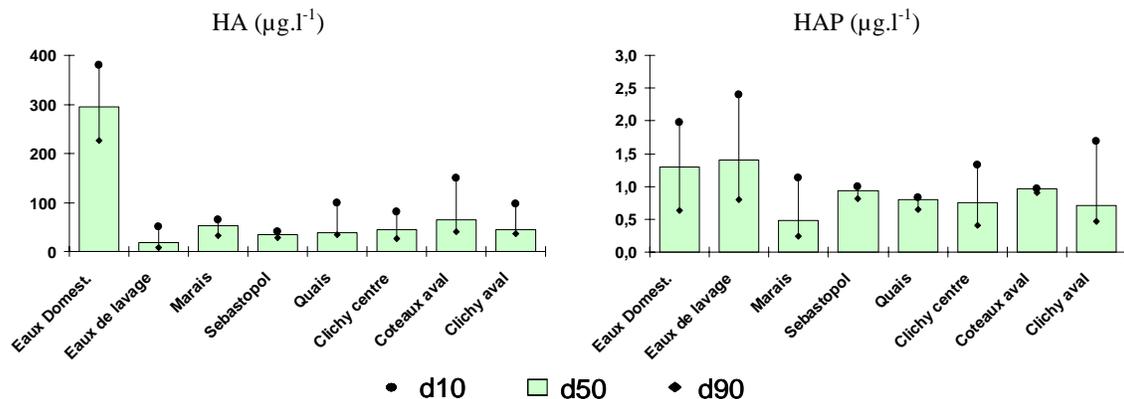


Figure V.1 : Concentrations en HA et en HAP des VIRA et des eaux usées à l'exutoire des six bassins versants

La différence de concentrations entre les eaux usées et les apports domestiques s'explique en grande partie par la sédimentation d'une partie des MES transitant dans les collecteurs mais aussi par la dilution des effluents domestiques par les eaux parasites.

A l'image des concentrations, les flux par équivalent homme azote (EHN) sont comparables sur l'ensemble de la zone OPUR. Les flux médians, respectivement estimés entre 13 et 21 mg.EHN⁻¹ pour les HA et entre 0,17 et 0,37 mg.EHN⁻¹ pour les HAP, s'avèrent corrélés au nombre d'équivalent homme azote :

$$(1) \text{ Flux HA (mg.j}^{-1}\text{)} = 19,33 \times \text{EHN avec } R^2 = 0,862$$

$$(2) \text{ Flux HAP (mg.j}^{-1}\text{)} = 0,34 \times \text{EHN avec } R^2 = 0,881$$

A l'échelle du bassin versant du Marais, l'évaluation des flux d'hydrocarbures quotidiennement introduits par les VIRA de temps sec dans le réseau, a souligné l'importance des flux véhiculés par les effluents domestiques et a mis en exergue le rôle majeur joué par ces effluents dans la contamination en hydrocarbures des eaux usées. Comparativement aux flux générés par le lavage de la voirie, les rejets domestiques constituent une source prépondérante, jusqu'alors insoupçonnée, de HA et de HAP. L'étude qualitative, en démontrant que les distributions en hydrocarbures des effluents domestiques sont similaires à celles des eaux usées, confirme le rôle majeur de ces apports.

L'estimation des flux révèle en outre que les flux totaux entrant en HA et en HAP sont supérieurs aux flux transitant à l'exutoire. Cette différence démontre que des stocks d'hydrocarbures s'accumulent au sein du réseau. A l'échelle du bassin versant du Marais, ces stocks peuvent être évalués, en médiane, à environ 300 g.j⁻¹ de HA et 1,3 g.j⁻¹ de HAP. Compte tenu des nombreuses incertitudes, il n'est malheureusement pas possible de quantifier précisément les stocks de polluants quotidiennement piégés pour les autres bassins versants.

Aucune évolution spatiale significative de la répartition dissous - particulaire n'a été mise en évidence entre les différents bassins versants. Dans les eaux usées de temps sec, les particules en suspension s'avèrent le principal vecteur des HAP (88 % en médiane sur la zone OPUR) et dans une moindre mesure des HA (58 %).

A l'instar des autres caractéristiques, les teneurs en HA et en HAP des particules véhiculées par les eaux usées apparaissent relativement comparables entre les bassins versants du dispositif. A l'échelle de la zone OPUR, les teneurs (d10, d50 et d90) ont été respectivement calculées à 78, 135 et 230 µg.g⁻¹ pour les HA et à 1,34, 3,32 et 6,08 µg.g⁻¹ pour les HAP (Figure V.2).

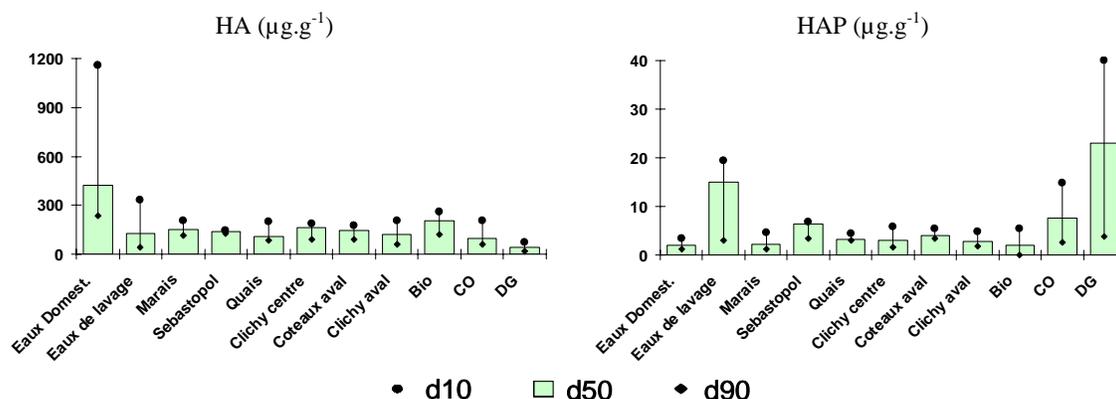


Figure V.2 : Teneurs en HA et en HAP des dépôts du réseau et des particules véhiculées par les VIRA de temps sec et les eaux usées à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR

Comparativement aux teneurs des dépôts au sein du réseau (biofilm, couche organique et dépôt grossier), les particules véhiculées par les eaux usées reflètent des teneurs comparables à celles observées pour la couche organique et le biofilm (en médiane, 99 et 204 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour les HA et 7,6 et 2,0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour les HAP). Cette similarité suggère que la couche organique résulte de la sédimentation d'une partie des MES transitant dans les collecteurs. L'analyse des signatures aliphatiques et aromatiques confirme cette observation en dévoilant une étroite similitude entre les eaux usées, les apports domestiques, la couche organique et le biofilm.

L'étude qualitative atteste également de la similarité des distributions sur l'ensemble des bassins versants de la zone OPUR. Cette observation confirme que les processus de transfert par temps sec sont comparables entre l'amont et l'aval d'un grand bassin versant. Les distributions aliphatiques témoignent de la combinaison des apports biologiques et pétroliers. Les distributions aromatiques des eaux usées reflètent, quant à elles, une contamination majoritairement pyrolytique avec des traces de contamination pétrolière.

I.2 Introduction et transfert des hydrocarbures par temps de pluie

I.2.1 Etude de la variabilité spatiale

Les investigations menées par temps de pluie ont tout d'abord révélé une variabilité importante des caractéristiques des hydrocarbures (concentration, flux, répartition dissous - particulaire et teneur) d'un événement pluvieux à un autre, quel que soit le site ou le composé considéré. A l'échelle d'un même événement pluvieux, ces caractéristiques apparaissent cependant relativement homogènes sur les six bassins versants étudiés.

Sur l'ensemble de la zone OPUR, tous événements confondus, les concentrations totales (d10, d50 et d90) ont été respectivement estimées à 68, 168 et 276 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ pour les HA et 1,0, 2,1 et 4,8 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ pour les HAP. Les concentrations en HA et en HAP des effluents unitaires supérieures à celles des eaux usées et des eaux de ruissellement sous-entendent qu'une partie non négligeable des polluants de temps de pluie provient du réseau suite à l'érosion des stocks accumulés par temps sec (Figure V.3).

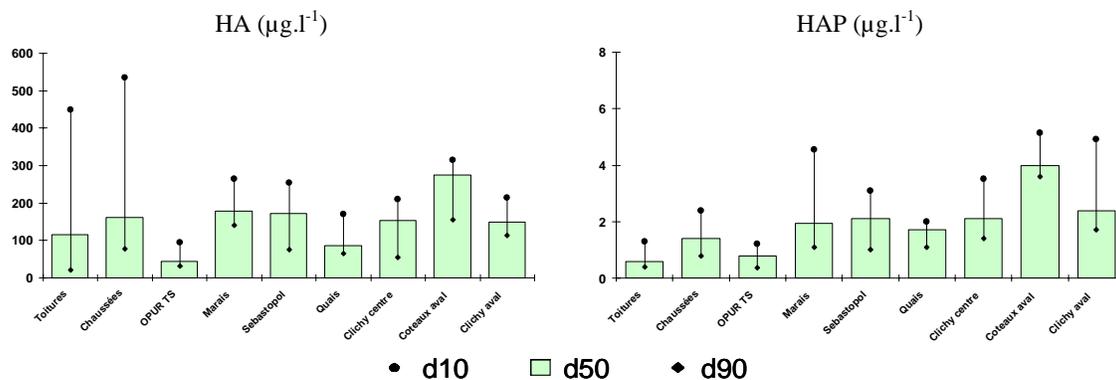


Figure V.3 : Concentrations en HA et en HAP des VIRAs de temps de pluie, des eaux usées et des effluents unitaires à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR

A l'image des concentrations, les flux en HA et en HAP des effluents unitaires sont comparables pour un même événement pluvieux à l'exutoire des six bassins. Sur la zone OPUR, tous événements confondus, les flux (d10, d50 et d90) par unité de surface active ont été respectivement estimés à 4, 13 et 64 $\text{g}\cdot\text{ha}\cdot\text{actif}^{-1}$ pour les HA et à 50, 142 et 426 $\text{mg}\cdot\text{ha}\cdot\text{actif}^{-1}$ pour les HAP. Pour des bassins versants similaires en termes d'occupation des sols, les flux par unité de surface active ne semblent pas évoluer en fonction des échelles spatiales considérées, mais semblent plutôt dépendre des caractéristiques pluviométriques de l'événement pluvieux.

Dans les effluents unitaires, les particules en suspension s'avèrent également le principal vecteur des HAP (de 89 à 96 %) et des HA (de 67 à 86 %). Aucune différence significative de la répartition dissous - particulaire n'a été observée entre l'amont et l'aval de la zone OPUR. Quel que soit le compartiment considéré, la proportion particulaire des HAP demeure stable, contrairement à celle des HA qui augmente significativement dans les effluents unitaires de temps de pluie suite à l'érosion des dépôts au sein du réseau.

La nature des particules est également homogène sur les six bassins versants de l'observatoire. A l'échelle de la zone OPUR, les teneurs (d10, d50 et d90) des particules véhiculées par les effluents unitaires, respectivement estimées à 129, 388 et 749 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour les HA et à 3,36, 7,42 et 13,7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour les HAP, s'avèrent inférieures à celles des eaux de ruissellement, mais sont en revanche supérieures à celles des eaux usées (Figure V.4).

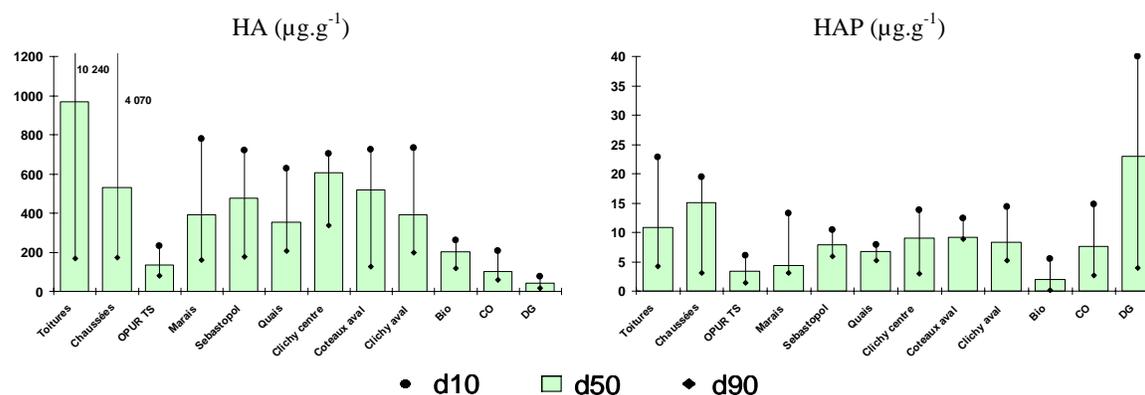


Figure V.4 : Teneurs en HA et en HAP des dépôts présents au sein du réseau, des VIRAs de temps de pluie, des eaux usées et des effluents unitaires à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR

L'étude des vitesses de sédimentation des HAP particulières a révélé, quant à elle, des vitesses médianes V_{30} et V_{50} respectivement égales à 0,23 et 0,74 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Ces dernières, en étant supérieures à celles observées pour les MES (0,06 et 0,32 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$), indiquent que le traitement par décantation est un moyen adapté pour abattre efficacement la pollution en HAP véhiculée par les RUTP (Figure V.5).

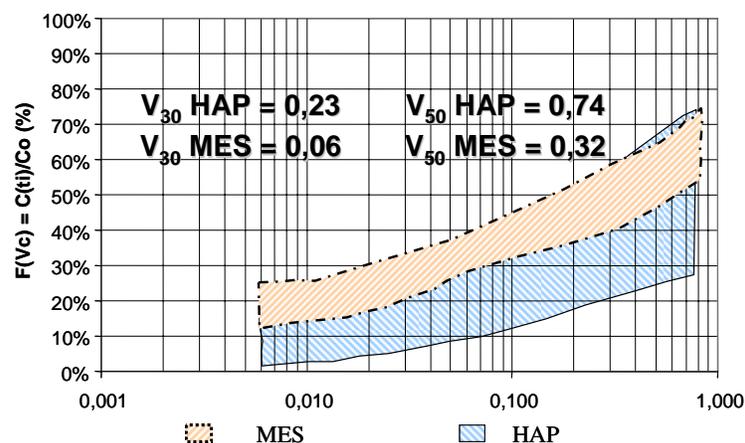


Figure V.5 : Courbes de distributions par classes de vitesses de chute des MES et des HAP (n = 6)

Bien que la variabilité des teneurs normalisées au sein d'une même classe de vitesses de chute se soit montrée particulièrement importante, les résultats suggèrent que les HAP seraient préférentiellement associés aux particules présentant les plus fortes vitesses de chute ($V_s > 0,03 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$).

I.2.2 Source de pollution sur les bassins versants de la zone OPUR

L'évaluation des contributions des eaux usées, des eaux de ruissellement et de l'érosion des stocks souligne aussi l'homogénéité spatiale des processus de transfert des hydrocarbures par temps de pluie au sein de la zone OPUR. Quel que soit le bassin considéré, l'érosion des stocks constitue une source importante de HAP et dans une moindre mesure de HA. La contribution médiane des échanges est respectivement estimée à 66 et 40 % (Figure V.6). Cette contribution semble augmenter avec l'intensité de l'événement pluvieux jusqu'à une intensité limite, pour laquelle la contribution maximale du réseau avoisine respectivement 75 et 45 %.

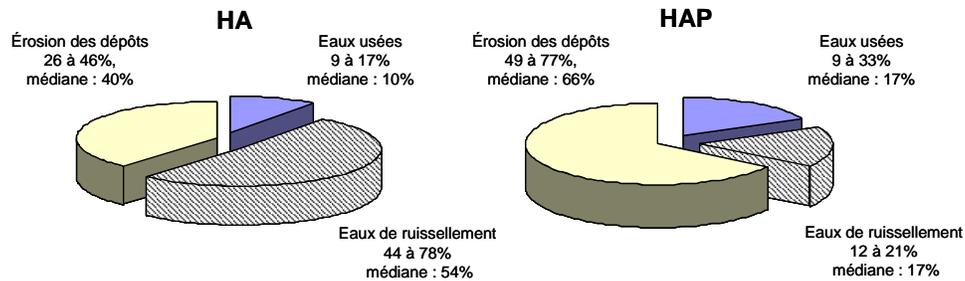


Figure V.6 : Contributions (en %) des eaux usées, des eaux de ruissellement et de l'érosion des dépôts aux flux de HA et de HAP générés par temps de pluie à l'échelle de la zone OPUR

La contribution des eaux de ruissellement diverge selon la famille de composés considérés. Pour les HAP, les eaux de ruissellement contribuent sur l'ensemble des pluies étudiées entre 12 et 21 % et peut atteindre jusqu'à 52 % dans le cas d'une hypothèse haute. Pour les HA, les eaux de ruissellement s'avèrent la principale source de pollution. Elles représentent de 44 à 78 % des flux de HA dans le cas d'une hypothèse médiane et dépassent 100 % pour une hypothèse haute.

Les eaux usées représentent également une fraction non négligeable des flux de polluants de temps de pluie. Leur contribution se cale parfaitement sur la proportion d'eaux usées dans les effluents unitaires. Selon l'hypothèse médiane, elles génèrent entre 9 et 33 % des flux en HAP et entre 9 et 17 % des flux en HA.

Enfin, les particules érodées par temps de pluie présentent des teneurs en HAP relativement comparables à celles de la couche organique. Ce constat abonde dans le sens des conclusions tirées par Kafi-Benyahia (2006), qui à partir des teneurs en matières volatiles et en matières organiques, incriminent un dépôt de nature organique, comparable à la couche organique. Cependant, les tentatives de localisation de ce dépôt au sein des collecteurs, où les conditions de transport sont favorables à sa formation, sont restées infructueuses (Kafi-Benyahia, 2006). Bien que ces recherches ne soient pas exhaustives, ces premières investigations laissent à penser que les dépôts contribuant aux flux de temps de pluie ont une nature comparable à celle de la couche organique, mais peuvent éventuellement se présenter sous une autre forme que celle habituellement observée sur le bassin versant du Marais.

I.3 Représentativité du bassin versant du Marais

La phase 2 du programme OPUR avait pour objectif d'évaluer la représentativité des résultats obtenus sur le bassin versant du Marais pour des échelles spatiales plus importantes. Aujourd'hui, plusieurs réponses à ces interrogations sont disponibles :

- Premièrement, les investigations indiquent à partir de l'échelle spatiale du bassin versant du Marais une relative homogénéité des caractéristiques et des processus de transfert des hydrocarbures par temps sec et par temps de pluie dans le réseau parisien.

- Deuxièmement, la variabilité temporelle observée sur le bassin versant du Marais pour les eaux usées et les effluents unitaires est de manière générale équivalente à celle observée sur les autres bassins ou à celle obtenue à l'échelle de la zone OPUR.
- Enfin, la variabilité des caractéristiques des hydrocarbures notée par temps sec et par temps de pluie entre les VIRAs et les effluents transitant à l'exutoire du Marais, est plus importante qu'entre les effluents transitant à l'exutoire des différents bassins (Figure V.7).

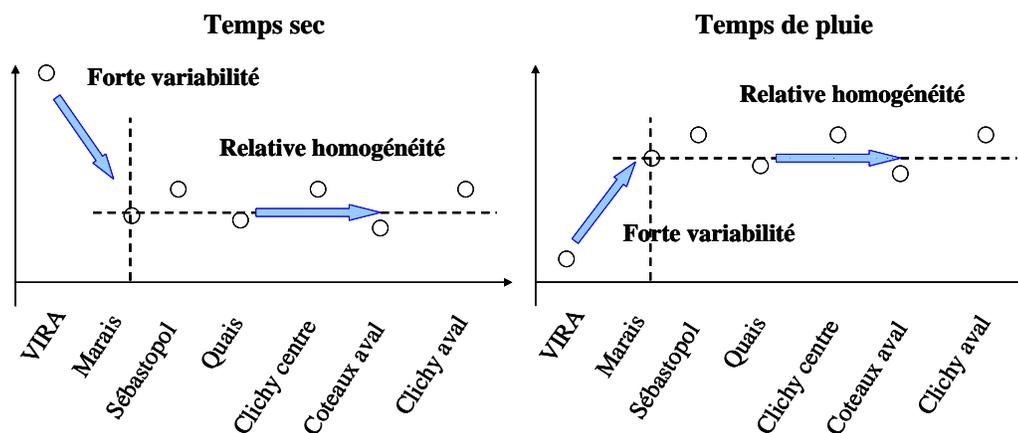


Figure V.7 : Transfert des hydrocarbures par temps sec et par temps de pluie à différentes échelles spatiales

Ces observations démontrent que la qualité des eaux usées et des effluents unitaires, pour des bassins versants comparables en termes d'occupation des sols, est relativement homogène à partir d'une certaine échelle spatiale, en l'occurrence à partir du bassin versant du Marais. Ces résultats incitent à penser que le bassin versant du Marais ne doit pas être considéré comme un bassin atypique dans la production et le transfert des hydrocarbures.

II RETOMBÉES OPERATIONNELLES

Les résultats obtenus au cours de cette thèse fournissent certains éléments de réflexion permettant d'améliorer les pratiques actuelles de diagnostic et de gestion de la pollution des eaux urbaines dans le réseau d'assainissement parisien.

Au-delà des différentes conclusions obtenues, ce travail constitue en soi une véritable base de données sur l'introduction et le transfert des HA et des HAP par temps sec et par temps de pluie dans un réseau d'assainissement unitaire. Il donne en effet accès à un panel d'informations sur les caractéristiques des hydrocarbures (concentration, flux, répartition dissous - particulaire, teneur, distribution, indice) à différents niveaux de cheminement de l'eau en milieu urbain. L'intégralité ou une partie de ces informations pourront alimenter les modèles visant à simuler la qualité des eaux urbaines.

Ces travaux de recherches ont tout d'abord révélé l'importance des flux rejetés quotidiennement par les activités domestiques et leur rôle prépondérant dans la contamination en hydrocarbures des eaux usées de temps sec. Ce résultat est primordial car il pointe non plus les activités industrielles, souvent considérées comme la source majoritaire d'hydrocarbures, mais incrimine pour la première fois les rejets domestiques. Le rôle des effluents domestiques devra être pris en considération lors de la mise en place d'actions pour réduire les flux d'hydrocarbures par temps sec.

L'évaluation des flux par équivalent homme azote a permis d'estimer la production journalière à 19 et 0,35 mg.j⁻¹ de HA et de HAP par EHN. Cette relation constitue une information clef puisqu'elle pourra être utilisée par les gestionnaires dans l'évaluation des flux d'hydrocarbures à d'autres échelles spatiales. Cependant, et avant toute exploitation, il est nécessaire de valider pour différents bassins versants aux caractéristiques diverses (occupation des sols, densité de population, etc.) les corrélations observées.

La mise en œuvre de campagnes d'échantillonnage des effluents unitaires est une opération lourde, coûteuse et soumise à de nombreux aléas. Il paraît de ce fait difficilement envisageable de disposer d'une base de données statistiquement satisfaisante sur les flux polluants pour les nombreux points de déversement d'une agglomération comme Paris. Compte tenu de la relative homogénéité des caractéristiques des eaux usées et des eaux unitaires de temps de pluie sur les différents sites étudiés, et afin de mieux appréhender la variabilité temporelle, il paraît maintenant plus judicieux de concentrer les mesures sur un seul site, situé de préférence à l'aval, plutôt que de disperser les moyens sur plusieurs points.

Enfin, les résultats obtenus au cours de ce travail fournissent également un certain nombre de pistes concernant les actions à mener et les stratégies à adopter, en vue de réduire les flux générés par temps de pluie. Les mesures préventives viseront essentiellement à réduire les stocks de polluants disponibles dans le réseau puisque les échanges avec le réseau demeurent une source importante des flux d'hydrocarbures de temps de pluie. De ce fait, les actions permettant d'améliorer les conditions de transport solide par temps sec (reprofilage de collecteurs, cunettes glissantes, etc.) ou assurant un lessivage des stocks constitués (système de chasse) sont à privilégier. Par ailleurs, les travaux effectués sur les vitesses de sédimentation des HAP particuliers indiquent que le traitement par décantation des effluents unitaires de temps de pluie est un moyen adapté pour réduire efficacement les HAP.

III PERSPECTIVES DE RECHERCHES

Ces 3 années de recherche ont certes permis d'améliorer les connaissances actuelles sur l'introduction et le transfert des hydrocarbures dans le réseau d'assainissement parisien. Néanmoins, il serait maintenant intéressant de compléter ce travail en plusieurs points.

Etant donné le rôle majeur des flux liés aux usages domestiques dans la contamination des eaux usées, il apparaît aujourd'hui important de s'interroger sur l'origine des hydrocarbures présents dans les rejets domestiques. Résultent-ils des émissions physiologiques, des résidus alimentaires, de certains corps gras, de produits sanitaires, du tabac ou d'une autre source de contamination ? La connaissance précise de cette origine pourrait constituer une avancée significative dans la réduction des flux d'hydrocarbures générés par temps sec.

Dans ce travail, il a été considéré que les concentrations en HAP des eaux de lavage de la voirie étaient égales à celles des eaux de ruissellement de chaussées. Cette hypothèse n'est pas forcément appropriée aux différents types d'occupation des sols et on peut donc s'interroger sur la représentativité de ces données à l'échelle de l'agglomération parisienne. Afin de s'en assurer, la base de données constituée sur le bassin du Marais pourrait être complétée par l'étude des eaux de ruissellement de chaussées sur différents axes de circulation (rue, avenue, boulevard, voies sur berges, périphériques, etc.).

A l'échelle de la zone OPUR, constituée de bassins versants homogènes en termes d'occupation des sols, les flux de polluants transitant par temps de pluie ne semblent pas évoluer en fonction de l'échelle spatiale, mais semblent plutôt dépendre des caractéristiques des événements pluvieux étudiés. La modélisation de ces flux apparaît à ce jour une perspective incontournable afin de comprendre réellement le lien étroit existant entre les flux de polluants et les caractéristiques de l'événement pluvieux.

Les résultats en termes de contribution ont mis en évidence le rôle majeur des échanges avec le réseau. Les résultats obtenus révèlent que le stock érodé correspond à un dépôt organique comparable à la couche organique. Cependant, les premières tentatives de localisation de ce dépôt, encore infructueuses, laissent à penser que ce stock pourrait se présenter sous une autre forme que celle habituellement observée sur le bassin versant du Marais (Kafi-Benyahia, 2006). Ces recherches doivent être aujourd'hui approfondies afin de localiser et d'accéder à la dynamique de formation de ce dépôt. Ces connaissances pourraient à plus long terme guider les actions à mener en vue de réduire les flux de polluants générés par temps de pluie.

Depuis 1994, les recherches effectuées au cours du programme OPUR ont porté exclusivement sur les zones fortement urbanisées. Aujourd'hui, il paraît important de comparer les résultats obtenus sur ce type de bassin à des zones périurbaines moins denses, pour lesquelles la gestion des eaux pluviales est susceptible de différer de celle actuellement en place pour Paris intra-muros. Les connaissances sur la production et le transfert des flux polluants pour de telles zones demeurent encore insuffisantes. Face à ces nouvelles interrogations, la phase 3 du programme OPUR (2006 - 2011) a été initiée. Cette dernière vise, entre autres, à étendre la zone d'investigation à la banlieue parisienne.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

« Ignorant d'où je viens, incertain où je vais »

*- Alphonse de Lamartine -
Poète français (1790 - 1869)*

A...

- Aboul-Kassim T. et Simoneit B. (1995). "Aliphatic and aromatic hydrocarbons in particulate fallout of Alexandria, Egypt: sources and implications." *Environmental Science and Technology* 29(10): 2473-2483.
- Aboul-Kassim T. et Simoneit B. (1996). "Lipid geochemistry of superficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic Hydrocarbons-characterization and sources." *Marine Chemistry* 54: 135-158.
- Ahyerre M. (1999). "Bilan et mécanismes de migration de la pollution organique en réseau d'assainissement unitaire." Thèse de doctorat, Hydrologie, Hydrogéologie, Géostatique et Géochimie, Université Paris VI, 250 p.
- Ahyerre M., Chebbo G. et Saad M. (2000). "Sources and erosion of organic solids in a combined sewer line." *Urban Water* 2(4): 305-325.
- Arnaud P. (1983). "Cours de Chimie Organique." Enseignement de la Chimie, Tome 1, 505 p.
- Artières O. (1987). "Les dépôts en réseau d'assainissement unitaire : origine, caractéristiques, transport." Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 209 p.
- Astruc A., Astruc M., Beguin S. et Mericam P. (1979). "Qualité chimique des eaux de ruissellement d'une ville moyenne." *Techniques Sciences et Méthodes* 74(2): 79-85.
- Aryal R. K., Furumai H., Nakajima F. et Boller M. (2005). "Dynamic behavior of fractional suspended solids and particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in highway runoff." *Water Research* 39(20): 5126-5134.
- Aydin M. E., Wichmann H. et Bahadir M. (2004). "Priority organic pollutants in fresh and waste waters of Konya-Turkey." *Fresenius Environmental Bulletin* 13(2): 118-123.
- Azimi S., Rocher V., Muller M., Moilleron R. et Thévenot D. R. (2005). "Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France)." *The Science of the Total Environment* 337(1-3): 223-239.
- Azimi S., Ludwig A., Thevenot D. R. et Colin J. L. (2003). "Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas." *The Science of the Total Environment* 308(1-3): 247-256.

B...

- Bachoc A. (1992). "Le transfert des solides dans les réseaux d'assainissement unitaires." Thèse de doctorat, Institut National de Polytechnique de Toulouse, 281 p.
- Barranco A., Alonso-Salces R. M., Crespo I., Berrueta L. A., Gallo B., Vicente F. et Sarobe M. (2004). "Polycyclic aromatic hydrocarbon content in commercial Spanish fatty foods." *Journal of Food Protection* 67(12): 2786-2791.
- Baumard P. (1997). "Biogéochimie des composés aromatiques dans l'environnement marin." Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 265 p.
- Baek S. O., Field R. A., Goldstone M. E., Kirk P. W., Lester J. N. et Perry R. (1991). "A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons - sources, fate and behaviour." *Water Air and Soil Pollution* 60(3-4): 279-300.
- Becker F. (1997). "Chemical constituents associated with sewage settling velocity profiles." Thèse de doctorat, Université d'Aston, 200 p.
- Bence A. E. et Burns W. A. (1995). "Fingerprinting hydrocarbons in the biological resources of Exxon Valdez spill area." *Exxon Valdez oil spill: fate and effects in Alaska waters*: 1219-1226.
- Benlahcen K. T., Chaoui A., Budzinski H., Bellocq J. et Garrigues P. (1997). "Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments." *Marine Pollutant Bulletin* 34: 298-305.
- Benoist A. P. et Lijklema L. (1990). "Distributions of sedimentation rates of suspended solids and heavy metals in combined sewer overflows." *Water Science and Technology* 22(10/11): 61-68.
- Bertrand-Krajewski J. L. (1994). "Pollution des rejets urbains par temps de pluie : synthèse générale." CIRSEE Lyonnaise des Eaux: 137.
- Bertrand-Krajewski J. L., Laplace D., Joannis C., Chebbo G. (2000). "Mesures en Hydrologie urbaine et assainissement." Edition Tec&Doc, Lavoisier, Paris, 793 p.

- Bethouart F. (2004). "Auto-surveillance du réseau d'assainissement parisien : bilan de sept années d'expérience dans le domaine de la gestion des flux sur un réseau de collecte unitaire." Colloque d'hydrotechniques, 179^e session du comité Scientifique et Technique, Marne-La-Vallée, 28 et 29 juin : 33-42.
- Bhouri R. (2003). "Distribution des polluants contenus dans les eaux pluviales urbaines par classes de vitesse de chute des particules." Rapport de DEA Science et Techniques de l'Environnement, 72 p.
- Bishnoi N. R., Mehta U., Sain U. et Pandit G. G. (2005). "Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea and coffee samples of Mumbai City (India) by high performance liquid chromatography." *Environmental Monitoring Assessment* 107(1-3): 399-406.
- Bjorseth A. et Becher G. (1986). "PAH in work atmospheres: occurrence and determination". Oslo, CRC Press, 163 p.
- Blanchard M., Teil M. J., Ollivon D., Garban B., Chesterikoff C. et Chevreuil M. (2001). "Origin and distribution of polyaromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in urban effluents to wastewater treatment plants of the Paris area (France)." *Water Research* 35(15): 3679-3687.
- Blanchard M., Teil M. J., Ollivon D., Legenti L. et Chevreuil M. (2004). "Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France)." *Environmental Research* 95(2): 184-197.
- Blanic R. et Bennenton J. P. (1989). "Caractérisation des effluents de l'assainissement individuel et essai de matériels d'assainissement autonome". *Techniques Sciences et Méthodes* 10: 12-24.
- Boehm P. D., Douglas G. S., Burns W. A., Mankiewicz P. J., Page D. S. et Bence A. E. (1997). "Application of petroleum hydrocarbon chemical fingerprinting and allocation techniques after the Exxon Valdez oil spill." *Marine Pollution Bulletin* 34(8): 599-613.
- Bomboi M. et Hernandez A. (1990). "Distribution of hydrocarbon concentration from urban runoff." *The Science of the Total Environment* 93: 465-480.
- Bomboi M. T. et Hernandez A. (1991). "Hydrocarbon in urban runoff : their contribution to the wastewaters." *Water Research* 25(5): 557-565.
- Bouloubassi I. et Saliot A. (1993). "Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH)." *Oceanologica Acta* 16(2): 145-161,
- Boyd D., Andrea M., et Anderton R. (1999). "Assessment of six tributary discharges to the Toronto area Waterfront, Volume 2: Technical Appendix and Data Summary". Report prepared to the Toronto and Region Remedial Action Plan, 69 p.
- Brandt P. (1992). "La Nomenclature en Chimie Organique". Beauchevin (Belgique).
- Brandt H. C. A. et De Groot P. C. (2001). "Aqueous Leaching of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Bitumen and Asphalt." *Water Research* 35(17): 4200-4207.
- Bris F. J., Garnaud S., Apperry N., González A., Mouchel J. M., Chebbo G. et Thévenot D. (1999). "A street deposit sampling method for metal and hydrocarbon contamination assessment." *The Science of the Total Environment* 235: 211-220.
- Brown J. N. et Peake B. M. (2006). "Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff." *The Science of the Total Environment* 359(1-3): 145-155.
- Brown R. C., Pierce R. H. et Rice S. A. (1985). "Hydrocarbon contamination in sediments from urban stormwater runoff." *Marine Pollution Bulletin* 16(6): 236-240.
- Budzinski H. (1993). "Les composés aromatiques alkylés dans les échantillons pétroliers: aspects physico-chimiques et thermodynamiques." Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 277 p.
- Budzinski H., Jones I., Bellocq C., Piérard P. et Garrigues P. (1997). "Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary." *Marine Chemistry* 58: 85-97.
- Burns K. et Villeneuve J. P. (1982). "Dissolved and particulate hydrocarbons in water from a spring sampling of the war river estuary (S. France)." *Toxicological and Environmental Chemistry* 5: 195-203.
- Busetti F., Heitz A., Cuomo M., Badoer S. et Traverso P. (2006). "Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant." *Journal of Chromatography* 1102(1-2): 104-115.

Butler D., Fnedier E. et Gatt K. (1995). "Characterising the quantity and quality of domestic wastewater inflows." *Water Science and Technology* 31(7): 13-24.

C...

Cass G. R. (1998). "Organic Molecular Tracers for Particulate Air Pollution sources." *Trends in analytical chemistry* 17(6): 356-366.

Chancelier J. P., Chebbo G. et Lucas-Aiguier E. (1998). "Estimation of settling velocities." *Water Research* 32(11): 3461-3471.

Chebbo G. (1992). "Solides des rejets pluvieux urbains: caractérisation et traitabilité." Thèse de doctorat, Sciences et Technique de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 413 p.

Chebbo G., Bertrand-Krajewski J. L., Gromaire M. C. et Aires N. (2003). "Répartition des polluants des eaux urbaines par classes de vitesse de chute. Partie A : Description des protocoles de mesure." *Techniques Sciences et Méthodes* 12, 50-58.

Chebbo G., Gromaire M. C., Moilleron R. et Varrault G. (2006). "OPUR : un observatoire des Polluants Urbains en Ile-de-France." *Techniques Sciences et Méthodes*. Numéro spécial OPUR. Soumis.

Chiang T. A., Wu P.-F. et Ko Y. C. (1999). "Identification of carcinogens in cooking oil fumes." *Environmental Research* 81(1): 18-22.

Chocat et Eurydice 92 (1997). "Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement". Edition Tec&Doc, Lavoisier, Paris, 1124 p.

Colandini V., Legret M., Brosseaud Y. et Balades J.-D. (1995). "Metallic pollution in clogging materials of urban porous pavements." *Water Science and Technology* 32(1): 57-62.

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.

Commendatore M. G., Esteves J. L. et Colombo J. C. (2000). "Hydrocarbons in coastal sediments of Patagonia, Argentina : Levels and Probable Sources." *Marine Pollution Bulletin* 40(11): 989-998.

Crabtree R. W. (1989). "Sediments in sewers." *Journal of Ins. Water Environment Management* 3: 569-578.

D...

Degrémont (1989). "Mémento technique de l'eau." Edition du cinquantenaire. Neuvième édition. Tome 1, 592 p.

Diaz-Fierros T. F., Puerta J., Suarez J. et Diaz-Fierros V. F. (2002). "Contaminant loads of CSOs at the wastewater treatment plant of a city in NW Spain." *Urban Water* 4(3): 291-299.

Décret no 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles, *Journal officiel* du 22 décembre 2001, 20 381.

Directive Européenne 200/60/CE du parlement Européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, *Journal officiel* n° L 327 du 22/12/2002, 72 p.

Directive du Conseil du 21 Mai 1991 relative au traitement des eaux urbaines résiduaires (91/271/CEE), *Journal officiel* n° L 135 du 30/05/1991, 40 – 52.

Directive 88/388/CEE du Conseil du 22 juin 1988 relative au rapprochement des législations des États membres dans le domaine des arômes destinés à être employés dans les denrées alimentaires et des matériaux de base pour leur production, *Journal officiel* n° L 184 du 15/07/1988, 61 – 66.

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(8): 1569-1578.

DSEA Conseil Général du Val-de-Marne. "Etude du bassin de Vitry sur Seine" - Rapport de synthèse pour l'Agence de l'Eau Seine - Normandie, Tangram Informatique, Novembre 1998, 78 p +annexes.

E...

Eganhouse R. P. et Sherblom P. M. (2001). "Anthropogenic organic contaminants in the effluent of a combined sewer overflow: impact on Boston Harbor." *Marine Environmental Research* 51(1): 51-74.

Eriksson E., Auffarth K., Henze M. et Ledin A. (2002). "Characteristics of grey wastewater." *Urban Water* 4(1): 85-104.

F...

Forehand J. B., Dooly G. L. et Moldoveanu S. C. (2000). "Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons, phenols and aromatic amines in particulate phase cigarette smoke using simultaneous distillation and extraction as a sole sample clean-up step." *Journal of Chromatography* 898(1): 111-124.

Fraser M., Cass G. et Simoneit B. (1997). "Particulate organic compounds emitted from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere." *Atmospheric Environment* 33: 2715-2724.

Fraser M., Cass G. et Simoneit B. (1998). "Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel." *Environmental Science and Technology* 32: 2051-2060.

G...

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

Garrigues P., Budzinski H., Manitz M. P. et Wise S. A. (1995). "Pyrolytic and petrogenic inputs in recent sediments: a definitive signature through phenanthrene and chrysene compound distribution." *Polycyclic Aromatic Compounds* 7: 275-284.

Garrigues P. et Raoux C. (1997). "Inhibition sélective de la fluorescence des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) : application à la chromatographie en phase liquide." *Analysis* 25: 243-246.

Gasperi J., Rocher V., Moilleron R. et Chebbo, G. (2005a). "Hydrocarbon loads from street cleaning practices: comparison with dry and wet weather flows in a Parisian combined sewer system." *Polycyclic Aromatic Compounds* 25(2): 169-181.

Gasperi J., Rocher V., Celaudon T., Moilleron R. et Chebbo, G. (2005b). "Hydrocarbons and heavy metals fixed to lift station sediment of the Paris combined sewer network." *Water Science and Technology* 52(3): 119-127.

Gasperi J., Rocher V., Moilleron R. et Chebbo, G. (2006a). "Review on the hydrocarbon fate within combined sewers: case of "Le Marais" urban catchment (1994 - 2005) ." *Polycyclic Aromatic Compounds*. Accepted.

Gasperi J., Rocher V., Moilleron R. et Chebbo, G. (2006b). "Spatial variability of PAH load of urban wet weather pollution in combined sewers." *Water Science and Technology*, 54 (6-7), p 185-194.

Gasperi J., Kafi-Benyahia M., Lorgeoux C., Moilleron R., Gromaire M. C. et G. Chebbo (2006c). "Variabilité spatiale des caractéristiques des polluants de temps sec dans le réseau d'assainissement unitaire Parisien." *Techniques Sciences et Méthodes* 2006. Sous presse.

Gasperi J., Kafi-Benyahia M., Lorgeoux C., Moilleron R., Gromaire M. C. et G. Chebbo (2006d). "Variabilité spatiale des caractéristiques des polluants de temps de pluie transitant dans le réseau d'assainissement unitaire parisien." *Techniques Sciences et Méthodes* 2006. Sous presse.

Gasperi J., Rocher V., Moilleron R. et G. Chebbo (2006e). "Identification des sources de micropolluants en milieu urbain : Intérêt des hydrocarbures aliphatiques." *Techniques Sciences et Méthodes* 2006. Sous presse.

Gavens D. M., Revitt D. M. et Ellis J. B. (1982). "Hydrocarbon accumulation in freshwater sediments of an urban catchment." *Hydrobiologia* 91: 285-292.

Gogou A., Stratigakis N., Kanakidou M. et Stephanou E. G. (1996). "Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories." *Proceedings of the 17th International Meeting on Organic Geochemistry* 25(1-2): 79-96.

Golomb D., Ryan D., Underhill J., Wades T. et Zemba S. (1997). "Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts bay II. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons." *Atmospheric Environment* 31(9): 1361-1368.

Gonzalez A. (2001). "Transport et distribution des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques dans le bassin expérimental du Marais à Paris." Thèse de doctorat, Sciences et Techniques de l'Environnement, Université Paris 12, 313 p.

Gonzalez A., Moilleron R., Chebbo G. et Thevenot, D. (2000). "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" experimental catchment in Paris centre." *Polycyclic Aromatic Compounds* 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.

Gromaire M. C. (1998). "La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : origines et caractéristiques." Thèse de doctorat, Sciences et Techniques de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 507 p.

Gromaire M. C., Chebbo G. et Saad M. (1998). "Origins and characteristics of urban wet weather pollution in combined sewer systems: the experimental urban catchment "Le Marais" in Paris." *Water Science and Technology* 37(1): 35-43.

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(1): 39-46.

Gromaire M. C., Garnaud S., Gonzalez A. et Chebbo G. (1999). "Characterization of urban runoff pollution in Paris." *Water Science and Technology* 39(2): 1-8.

Gromaire M. C., Garnaud S., Saad M. et Chebbo G. (2001). "Contribution of different sources to pollution of wet weather flows in combined sewers." *Water Research* 35(2): 521-533.

Gromaire M. C., Saad M. et Chebbo G. (2003). "Répartition des polluants des eaux urbaines par classe de vitesses de chute. Partie B : analyse des méthodes de mesure." *Techniques Sciences et Méthodes* 25: 59-97.

Grynkiewicz M., Polkowska Z. et Namiesnik J. (2002). "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk precipitation and runoff waters in an urban region (Poland)." *Atmospheric Environment* 36(2): 361-369.

H...

Hahn H.H. et Rudiger P. (1994). "The contribution of parked vehicle emissions to the pollution of urban runoff." *The Science of the Total Environment* 146: 525-533.

Halsall C. J., Coleman P. J. et Jones K. C. (1997). "Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two UK cities." *Chemosphere* 35(9): 1919-1931.

Herrmann R., Daub J., Forster J. et Striebel T. (1994). "Chemodynamics of trace pollutants during roof and street runoff." *Water Science and Technology* 29(1-2): 73-82.

Hewitt C. N. et Rashed M. B. (1992). "Removal rates of selected pollutants in the runoff waters from a major rural highway." *Water research* 26: 311-319.

Hoffman E. J., Latimer J. S. et Hunt C. (1985). "Stormwater runoff from highways." *Water, Air and Soil Pollution* 25: 349-364.

Hoffman E. J. et Quinn J. G. (1984). "Chronic hydrocarbon discharges into aquatic environments: II.- Urban Runoff and combined sewer overflows." *Proceeding. of the "Oil in Freshwater" Conference, Edmonton (Canada): 97-113.*

Hoffman E. J., Latimer J. S. et Mills G. L. (1982). "Petroleum hydrocarbons in urban runoff from a commercial land use are." *Water Quality* 54(11): 1517-1525.

I...

Iannuzzi T. J., Huntley S. L., Schmidt C. W., Finley B. L., McNutt R. P. et Burton S. J. (1997). "Combined sewer overflows (CSOs) as sources of sediment contamination in the lower Passaic River, New Jersey. 1, Priority pollutants and inorganic chemicals." *Chemosphere* 34(2): 213-231.

J...

Jaumouillié P. (2003) : Hétérogénéités des vitesses et des concentrations dans les collecteurs d'assainissement : application à la mesure des flux polluants. Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 233 p.

Jauzein M., Feix I. et Wiart J. (1995). "Les micropolluants organiques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines." *ADEME Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, Angers, 115 p.*

Jiries A., Hussain H. et Lintelmann J. (2000). "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater, sediments, sludge and plants in Karak Province, Jordan." *Water Air and Soil Pollution* 121(1-4): 217-228.

Jiries A., Ziadat A. et Lintelmann J. (2004). "The quality of drinking water at source of west Amman, Jordan." *Water International* 29(3): 392-397.

Jones R. H., Revitt D. M., Shutes R. B. E. et Ellis J. B. (1993). "Ecotoxicological impacts of hydrocarbons in a urban aquatic environment." *Proceedings of the 6th International Conference on Urban Storm Drainage, Portland (USA)*, 488-493.

K...

Kafi-Benyahia M., Gromaire M. C. et Chebbo G. (2004). "Représentativité des prélèvements par préleveurs automatiques dans un réseau d'assainissement unitaire : cas d'OPUR." *Colloque d'Hydrotechniques, 179^e session du Comité Scientifique et Technique*: 117-126.

Kafi-Benyahia M. (2006). "Variabilité spatiale des caractéristiques et des origines de la pollution de temps de pluie en réseau d'assainissement unitaire." *Thèse de doctorat, Sciences et Technique de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, 482 p.

Kafi-Benyahia M., Gasperi J., Gromaire M. C. Moillon R. et Chebbo G. (2006). "Contribution des différentes sources aux flux de polluants de temps de pluie." *Techniques Sciences et Méthodes, numéro spécial OPUR*. Soumis

Khalili N. R., Scheff P. A. et Holsen T. M. (1995). "PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions." *Atmospheric Environment* 29(4): 533-542.

Kleijwegt R. A. (1992). "On sediment transport in circular sewers with non cohesive deposits." *Thèse de doctorat, Université de Delft*, 215 p. + annexes.

Krein A. et Schorer M. (2000). "Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments." *Water Research* 34(16): 4110-4115.

Krecji V., Dauber L., Novak B. et Gujer W. (1987). "Contribution of different sources to pollutant loads in combined sewer". *Proceedings of the 4th International conference on Urban Drainage, Lausanne (Suisse)*, 34-39.

L...

Latimer J. S., Hoffman E. J., Hoffman G., Fasching J. L. et Quinn J. G. (1990). "Sources of petroleum hydrocarbons in urban runoff." *Water, Air and Soil Pollution* 52: 1-21.

Laurennot F. (1998). "Caractérisation de la charge métallique des eaux de temps de pluie. Phase 2 : contribution des différents réservoirs à la pollution des eaux de temps de pluie - impact du balayage mécanisé sur la qualité des eaux de ruissellement". *Rapport final d'étude. Centre International de l'Eau de Nancy, Communauté urbaine du grand Nancy, Agence de l'Eau Rhin Meuse, ville de Nancy, GEMCEA*, 56 p. + annexes

Lee J. H. et Bang K. W. (2000). "Characterization of urban stormwater runoff." *Water Research* 34(6): 1773-1780.

Legret M. et Pagotto C. (1999). "Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway." *The Science of the Total Environment* 235(1-3): 143-150.

LHRSP (1994). "Etude des métaux lourds transportés par les eaux de ruissellement." *Rapport d'étude. Centre International de l'Eau de Nancy, district de l'Agglomération Nancéenne, Agence de l'Eau Rhin Meuse, GEMCEA, LHRSP*. 56 p. + annexes.

Lin D., Tu Y. et Zhu L. (2005). "Concentrations and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea." *Food and Chemical Toxicology* 43(1): 41-48.

Lindgren A. (1998). "Road Construction Materials as a source of pollutants." *Thèse de doctorat, Université technologique de Luléa*, 129 p.

Lucas N. (1995). "Contamination des eaux souterraines de la Seine Maritime par les HAP." *Ecole Nationale de la Santé Publique*, 57 p.

Lucas-Aiguier E., Chebbo G., Bertrand-Krajewski J.-L., Gagne B. et Hedges P. (1998). "Analysis of the methods for determining the settling characteristics of sewage and stormwater solids." *Water Science and Technology* 37(1): 53-60.

M...

Macias-Zamora J. V., Mendoza-Vega E. et Villaescusa-Celaya J. A. (2002). "PAHs composition of surface marine sediments : a comparison to potential local sources in Todos Santos Bay, B. C., Mexico." *Chemosphere* 46: 459-468.

Mackay D. et Hickie B. (2000). "Mass balance model of source apportionment, transport and fate of PAHs in Lac Saint Louis, Quebec." *Chemosphere* 41(5): 681-692.

Maillet, I. (1997). "Le traitement des déchets gras. Etat des moyens proposés et étude d'une solution privilégiée, le biolix." *Tribune de l'eau* 50(586/2): 15-20.

Marsalek J., Krishnappan B. G., Exall K., Rochfort Q. et Stephens R. P. (2005). "An elutriation apparatus for assessing settleability of combined sewer overflows (CSOs)." *Proceedings of the 10th International conference on Urban Drainage, Copenhagen (Denmark)*.

Maunder, D., Whyte, R. et D'Andrea, M. (1995). "Metropolitan Toronto Waterfront Wet Weather Outfall Study – Phase II City of Toronto." Report prepared for the Metropolitan and Region RAP by Aquafor Beech Limited, Ontario Ministry of Environment and Energy.

Mauvieux, P. (2001). "Impact, enjeu et cadre réglementaire." *Colloque Pollutec sur "les déchets gras : quelles solutions et à quels coûts?"*, Paris (Fr.): 5 p.

Mattsson J., Avergard I. et Robinson P. (1991). "Priority pollutants, heavy metals and main constituents in the domestic sewage from two residential areas in Gothenburg." *Vatten* 47: 204-211.

Marttinen S. K., Kettunen R. H. et Rintala J. A. (2003). "Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates." *The Science of The Total Environment* 301(1-3): 1-12.

Menzie C. A., Hoepfner S. S., Cura J. J., Freshman J. S. et Lafrey E. N. (2002). "Urban and suburban storm water runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to Massachusetts estuarine and coastal environments." *Estuaries* 25(2): 165-176.

Michelbach S. et Weiss G. J. (1996). "Settleable sewer solids at stormwater tanks with clarifier for combined sewage." *Water Science and Technology* 33(9): 261-267.

Michelbach S. et Wörhle C. (1994). "Settleable solids from combined sewers: settling, stormwater treatment, and sedimentation rates in rivers." *Water Science and Technology* 29: 95-102.

Michelbach S. et Wörhle C. (1993). "Settleable solids in combined sewer system-measurement, quantity, characteristics." *Water Science and Technology* 25(8): 181-188.

Moillon R., Gonzalez A., Chebbo G. et Thévenot D. R. (2002). "Determination of aliphatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" catchment in Paris centre." *Water Research* 36: 1275-1285.

Moillon R., Perez J. et Garnaud S. (2005). "Grain size distribution of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in silt trap sediments from the combined sewer network of Paris (France)." *Water Science and Technology* 52(3): 111-118.

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.

Moret S. et Conte L. S. (2000). "Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods." *Journal of Chromatography* 882(1-2): 245-253.

Motelay-Massei A., Garban B., Tiphagne-Larcher K., Chevreuil M. et Ollivon D. (2006). "Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of Le Havre (France): Transport and fate of PAHs from the atmosphere to the outlet." *Water Research* 40(10): 1995-2006.

Murakami M., Nakajima F. et Furumai H. (2004). "Modelling of runoff behaviour of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from roads and roofs." *Water Research* 38(20): 4475-4483.

N...

Ngabe B., Bidleman T.F. et Scott G.I. (2000). "Polycyclic aromatic hydrocarbons in storm runoff from urban and coastal South Carolina." *The Science of the Total Environment* 255: 1-9.

Notar M., Leskovsek H. et Faganeli J. (2001). "Composition, Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic sea." *Marine Pollution Bulletin* 42(1): 36-44.

O...

Ollivon D., Blanchoud H., Motelay-Massei A. et Garban B. (2002). "Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France." *Atmospheric Environment* 36: 2891-2900.

Oms C. (2003). "Localisation, nature et dynamique de l'interface eau - sédiment en réseau d'assainissement unitaire." Thèse de doctorat, Science et Technique de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 186 p.

Owe M., Craul P. J. et Halverson H. G. (1982). "Contaminant levels in precipitation and urban surface runoff." *Water Resource Bulletin* 18: 863-868.

P...

Pagotto C. (1999). "Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier." Thèse de doctorat, chimie et microbiologie de l'eau, Ecole des Mines de Nantes, 252 p.

Palmquist H. et Hanaeus H. (2005). "Hazardous substances in separately collected grey- and blackwater from ordinary Swedish households." *Science of the Total Environment* 348(1-3): 151-163.

Paxéus N. (1996a). "Vehicle washing as a source of organic pollutants in municipal wastewater." *Water Science and Technology* 33(6): 1-8.

Paxéus N. (1996b). "Organic pollutants in the effluents of large wastewater treatment plants in Sweden." *Water Research* 30(5): 1115-1122.

Philippe J. P. et Ranchet J. (1987). "Pollution des eaux de ruissellement pluvial en zone urbaine. Synthèse des mesures sur dix bassins versants en région parisienne." Rapport de recherche N°142. Ministère de l'Equipement du Logement et des Transports, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 70 p.

Pham T., Proulx S., Brochu C. et Moore S. (1999). "Composition of PCBs and PAHs in the Montreal urban community wastewater and in the surface water of the St. Lawrence River (Canada)." *Water Air and Soil Pollution* 111(1-4): 251-270.

Pham T. et Proulx S. (1997). "PCBs and PAHs in the Montréal urban community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St Lawrence river." *Water Research* 31(8): 1887-1898.

Pisano W. C. (1996). "Summary: United states "sewer solids" settling characterization methods, results, uses and perspective." *Water Science and Technology* 33(9): 109-115.

Polkowska Z., Kot A., Wierowski M., Wolska L., Wolowska K. et Namiesnik J. (2000). "Organic pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gdansk, Poland." *Atmospheric Environment* 34(8): 1233-1245.

Pujol R et Lienard A. (1990). "Qualitative and quantitative characterisation of waste water for small communities". *Water Science and Technology* 22(3-4): 253-260.

Q...

Quek U. et Förster J. (1993). "Trace metals in roof runoff." *Water, Air and Soil Pollution* 68: 373-389.

R...

Rambaud A., Aloyz C., Reboul B., Bontoux J. (1997). "Etude séquentielle des variations des rejets journaliers d'eaux usées au niveau d'une habitation individuelle". Travaux de la société de pharmacie de Montpellier, 58 p.

Raoux C., Bayona J. M., Miquel J. C., Teyssie J. L., Fowler S. et Albaigés J. (1999). "Particulate Fluxes of Aliphatic and aromatic Hydrocarbons in Near-shore Waters to the North-western Mediterranean Sea, and the effect of continental runoff." *Estuarine, Coastal and shelf Science* 48: 605-616.

Ristenpart E. (1995). "Sediment properties and their changes in a sewer." *Water Science and Technology* 31(7): 77-83.

Rocher V. (2003). "Introduction et stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques dans le réseau d'assainissement unitaire parisien." Thèse de doctorat, Sciences et Techniques de l'Environnement, Université Paris 12, 223 p.

Rocher V., Azimi S., Moilleron R. et Chebbo, G. (2003). "Biofilm in combined sewer: wet weather pollution source or/and dry weather pollution indicator?" *Water Science and Technology* 47(4): 35-43.

Rocher V., Garnaud S., Moilleron R. et Chebbo G. (2004a). "Hydrocarbon pollution fixed to combined sewer sediment: a case study in Paris." *Chemosphere* 54: 795-804.

Rocher V., Azimi S., Gasperi J., Beuvin L., Muller M., Moilleron, R. et Chebbo, G. (2004b). "Hydrocarbons and metals in atmospheric deposition and roof runoff in central Paris." *Water, Air and Soil Pollution* 159(1): 67-86.

Rocher V., Azimi S., Moilleron R. et Chebbo, G. (2004c). "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* 323(1-3): 107-122.

Rodier C. (1999). "Biomarqueurs lipidiques de 16 sédiments lacustres européens." Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, 172 p.

Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A. et Cass G. R. (1994). "Sources of fine organic aerosol. 6. Cigarette smoke in the urban atmosphere." *Environmental Science and Technology* 28: 1375-1388.

Rule K. L., Comber S. D. W., Ross D., Thornton A., Makropoulos C. K. et Rautiu R. (2005). "Sources of priority substances entering an urban wastewater catchment--trace organic chemicals." *Chemosphere* 63(4): 581-591.

Ruscassier G. (1996). "Conception et dimensionnement des ouvrages de traitement au fil de l'eau des rejets urbains de temps de pluie. Noisy-Le-Grand (France) ". CERGRENE, rapport de DEA STE, 58 p.

S...

Saget A. (1994). "Base de données sur la qualité des rejets urbains de temps de pluie : distribution de la pollution rejetée, dimension des ouvrages d'interception." Thèse de doctorat, Sciences et Techniques de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 333 p.

Sakakibara T. (1996). "Roof runoff storm water quality". *Proceeding of the 7th International Conference on Urban Storm Drainage, Hannover (Allemagne):* 157-162.

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.

Shinoda T. (1990). "Comparative study on surface runoff by stormwater infiltration facilities." *Proceedings of the 5th International Conference on Urban Storm Drainage, Osaka (Japon):* 783-788.

Siergrist R., Witt M., et Boyle W. C. (1976). "Characteristics of rural household wastewater." *Journal of the Environmental Engineering Division, American Society of Civil Engineers* 102: 533-540.

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(5): 387-396.

Stahl T., Heudorf U., Moriske H. J. et Mersch-Sundermann V. (2004). "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in an indoor environment. sources, exposure and risk evaluation." *Bundesgesundheitsblatt Gesundheitsforschung Gesundheitsschutz* 47(9).

Stein E. D., Tiefenthaler L. L. et Schiff K. (2006). "Watershed-based sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban storm water." *Environmental Toxicology and Chemistry* 25(2): 373-385.

Stout S. A., Uhler A. D. et Emsbo-Mattingly S. D. (2004). "Comparative evaluation of background anthropogenic hydrocarbons in surficial sediments from mine urban waterways." *Environmental Science and Technology* 38(11): 2987-2994.

T...

Takada H., Onda T. et Ogura N. (1990). "Determination of PAHs in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography." *Environmental Science and Technology* 24(8): 1179-1186.

Thoburn B. (1984). "Kjeldhal, the man, the method and the Carlsberg laboratory." *Analytical Proceedings* 21: 210-214.

Tukey J. W. (1977). "Exploratory data analysis." Adison-Wesley, Reading, Massachusetts.

Tyack J., Hedges P. et Smisson R. (1996). "The relationship between settling velocity grading and the characteristics of the contributing catchment." *Water Science and Technology* 33(9): 135-142.

V...

Van Metre P. C. et Mahler B. J. (2003). "The contribution of particles washed from rooftops to contaminant loading to urban streams." *Chemosphere* 52(10): 1727-1741

Verbanck M.A. (1992). "Field investigations on sediment occurrence and behaviour in Brussels combined sewers." *Water Science and Technology* 25: 71-82.

Verbanck M.A. (1993). "Identification of the depth-dependent transportation of particulate solids in dry-weather sewage flows." *Proceedings of the 6th International Conference on Urban Storm Drainage, Niagara Falls*: 112-120.

Vienneras B. (2001). "Faecal separation and urine diversion of nutrient management of household biodegradation waste and wastewater". PhD Thesis. Institutionen för lantbruksteknik, Swedish University of Agricultural Sciences, 325 p.

W...

Walker W. J., McNutt R. P. et Maslanka C. A. K. (1999). "The potential contribution of urban runoff to surface sediments of the Passaic River: sources and chemical characteristics." *Chemosphere* 38(2): 363-377.

Wallinder I. O., Verbiest P., He W. et Leygraf C. (1998). "The influence of patina age and pollutant levels on the runoff rate of zinc from roofing materials." *Corrosion Science* 40(11): 1977-1982.

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.

Wilkie P. J., Hatzimihalis G., Koutoufides P. et Connor M. A. (1996). "The contribution of domestic sources to levels of key organic and inorganic pollutants in sewage: the case of Melbourne, Australia." *Water Science and Technology* 34(3-4): 63-70.

Włodarczyk-Makula M. (2005). "The loads of PAHs in wastewater and sewage sludge of municipal treatment plant." *Polycyclic Aromatic Compounds* 25(2): 183-194.

Wüst W., Kern U. et Herrmann R. (1994). "Street wash-off behaviour of heavy metals, polyaromatic hydrocarbons and nitrophenols." *The Science of the Total Environment* 146-147: 457-463.

X...

Xanthopoulos C. et Hahn H. (1993). "Sources of pollution of stormwater runoff from urban areas." *Proceedings of the 6th International Conference on Urban Drainage, Niagara Falls*: 417-422.

Xanthopoulos C. et Hahn H. (1990). "Pollutants attached to particles from drainage areas." *The Science of the Total Environment* 93: 441-448.

Y...

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(2): 159-174.

Yunker M. B. et Macdonald R. W. (2003). "Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada." *Organic Geochemistry* 34(10): 1429-1454.

Z...

Zeng E. Y. et Vista C. L. (1997). "Organic Pollutants in the coastal environment of San Diego, California. 1, source identification and assessment by compositional indices of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons." *Environmental Toxicology and Chemistry* 16(2): 179-188.

Zhu L. et Wang J. (2003). "Sources and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in kitchen air, China." *Chemosphere* 50(5): 611-618.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Dérivé substitué du Naphtalène.....	18
Figure I.2 : Structure des composés isoprénoïques, pristane et phytane (a et b), du squelette des hopanes (c) et de l'isoprène (d)	19
Figure I.3 : 16 HAP de la liste prioritaire de l'US-EPA	21
Figure I.4 : Exemple d'application du double ratio Fluo/Pyr = fn (P/A) pour les sédiments de bassins de dessablement du réseau d'assainissement parisien (Rocher <i>et al.</i> , 2004a)	27
Figure I.5 : Diagrammes ternaires pour (a) des échantillons de sédiments et (b) différentes sources potentielles.....	27
Figure I.6 : Exemples de composés alkylés présents dans les sources pétrolières.....	28
Figure I.7 : Illustration de la fraction non résolue par CPG-SM.....	30
Figure I.8 : Introduction, stockage et transfert des polluants dans le réseau d'assainissement ..	32
Figure I.9 : Distributions (%) des HAP (2, 3, 4 et 5 cycles) de l'air de la cuisine, des vapeurs d'huile et des émissions suite à la cuisson d'aliments (Zhu et Wang, 2003)	35
Figure I.10 : Distributions aliphatiques relatives (%) des flux de retombées atmosphériques ...	37
Figure I.11 : Distributions aromatiques relatives (%) des flux de retombées atmosphériques ...	38
Figure I.12 : Distributions relatives en HAP des eaux de lavage (Brown et Peake, 2006).....	45
Figure I.13 : Trois types de dépôts observés en réseau d'assainissement.....	46
Figure I.14 : Cycles journaliers des eaux usées en sortie d'habitation pour deux jours de la semaine selon Palmquist et Hanaeus (2005)	49
Figure I.15 : Distributions relatives (%) des HAP dans les eaux usées	52
Figure I.16 : Contributions des retombées atmosphériques totales aux flux en HAP à l'exutoire d'un réseau séparatif (Motelay-Massei <i>et al.</i> , 2006)	55
Figure I.17 : Distributions relatives (%) en HAP des eaux unitaires et des sédiments contaminés par les RUTP (Menzie <i>et al.</i> , 2002 ; Iannuzzi <i>et al.</i> , 1997).....	56
Figure I.18 : Vitesses de chute des MES dans les eaux unitaires selon le protocole VICAS (Gromaire, 1998)	57

Figure II.1 : Introduction et transfert des hydrocarbures à différentes échelles spatiales dans le réseau d'assainissement unitaire parisien	80
Figure II.2 : Délimitation des six bassins versants de la zone OPUR et localisation de leur exutoire	81
Figure II.3 : Répartition de la population pour chaque bassin versant (Kafi-Benyahia, 2006) ..	83
Figure II.4 : Evaluation du nombre d'équivalent homme azote pour chaque bassin (Kafi-Benyahia, 2006).....	84
Figure II.5 : Maillages entre la zone OPUR et les bassins versants voisins et maillages internes à la zone d'étude	86
Figure II.6 : Localisation des déversoirs d'orage présents sur la zone OPUR.....	88
Figure II.7 : Pluviomètres installés sur l'agglomération parisienne.....	90
Figure II.8 : Extraction des hydrocarbures par micro-ondes (Soxwave)	92
Figure II.9 : Droites d'étalonnage du fluoranthène (gamme basse et haute)	94
Figure II.10 : Principe de fonctionnement du protocole VICPOL.....	96
Figure III.1 : Introduction et transfert des hydrocarbures par temps sec	102
Figure III.2 : Schéma du principe du nettoyage des rues	114
Figure III.3 : Concentrations des eaux usées à l'exutoire des bassins versants	137
Figure III.4 : Concentrations individuelles en HA et en HAP des eaux usées.....	138
Figure III.5 : Flux par EHN en HA et en HAP des eaux usées à l'exutoire des six bassins versants de l'observatoire	138
Figure III.6 : Pourcentage particulaire en HA et en HAP des eaux usées à l'exutoire des six bassins versants.....	139
Figure III.7 : Pourcentage particulaire des n-alcanes et des HAP dans les eaux usées sur la zone OPUR.....	140
Figure III.8 : Teneurs en HA et en HAP des particules véhiculées par les eaux usées de temps sec à l'exutoire des six bassins versants de l'observatoire	140
Figure III.9 : Distributions (%) en HA des différentes sources d'hydrocarbures	144
Figure III.10 : Distributions (en %) en HA des phases particulières (a) et dissoutes (b) pour chaque bassin versant de la zone OPUR	146
Figure III.11 : Distributions (en %) en HAP des phases particulières (a) et dissoutes (b et c) pour chaque bassin versant de la zone OPUR	147
Figure III.12 : Graphe Fluo/Pyr = fn (P/A) des eaux usées de temps sec (n = 30)	148
Figure III.13 : Classification ascendante hiérarchique avec les teneurs en HAP des dépôts du réseau (CO, DG, SBR), des apports domestiques (AD) et des eaux usées de temps sec à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR	150
Figure III.14 : Flux en HA et HAP introduits quotidiennement dans le réseau via les apports domestiques et les eaux de lavage de la voirie à l'échelle du bassin versant du Marais	152

Figure III.15 : Concentrations et flux en HA et en HAP moyens journaliers des eaux usées à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR	153
Figure IV.1 : Introduction et transfert des hydrocarbures par temps de pluie	160
Figure IV.2 : Distributions (%) en HA et en HAP des sédiments de stations de relevage	165
Figure IV.3 : Concentrations en HA et en HAP des eaux de ruissellement de toitures et de chaussées	166
Figure IV.4 : Concentrations en HA et en HAP des effluents unitaires à l'exutoire des six bassins versants de l'observatoire.....	184
Figure IV.5 : Concentrations individuelles en HA et en HAP des effluents unitaires au sein de la zone OPUR	185
Figure IV.6 : Flux en HA et en HAP des effluents unitaires à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR	186
Figure IV.7 : Pourcentage particulière en HA et en HAP des effluents unitaires.....	187
Figure IV.8 : Proportions particulières individuelles en HC des effluents unitaires.....	188
Figure IV.9 : Teneurs en HA et en HAP des particules véhiculées par les effluents unitaires de temps de pluie à l'exutoire des six bassins versants de l'observatoire	188
Figure IV.10 : Distributions (en %) en HA des phases particulières (a) et dissoutes (b) des effluents unitaires de temps de pluie pour chaque bassin versant de la zone OPUR	190
Figure IV.11 : Distributions (en %) en HAP des phases particulières (a) et dissoutes (b et c) des effluents unitaires de temps de pluie pour chaque bassin versant de la zone OPUR	192
Figure IV.12 : Graphe Fluo/Pyr = fn (P/A) des effluents unitaires de temps de pluie.....	192
Figure IV.13 : Classification ascendante hiérarchique avec les teneurs en HAP des particules véhiculées par les eaux usées de temps sec (TS) et les effluents de temps de pluie (TP) à l'exutoire des différents bassins versants de l'observatoire	195
Figure IV.14 : Bilan de masse entrée – sortie dans un réseau d'assainissement unitaire	209
Figure IV.15 : Contributions (en %) aux flux de MES générés par temps de pluie à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR.....	210
Figure IV.16 : VEU/Vtot (en %) à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR.....	210
Figure IV.17 : Contributions (en %) aux flux de HA et de HAP générés par temps de pluie à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR	211
Figure IV.18 : Contributions des trois sources aux flux de HA et HAP à l'exutoire du Marais entre 1996 et 1997 (Gonzalez, 2001) et entre 2004 et 2005, en somme sur l'ensemble des évènements pluvieux étudiés	211
Figure IV.19 : Contributions (en %) des échanges avec le réseau aux flux de MES, HA et HAP générés par temps de pluie au sein de la zone OPUR	213
Figure IV.20 : Concentrations en HA et en HAP des VIRAs de temps de pluie, des eaux usées et des effluents unitaires sur l'ensemble de la zone OPUR.....	216
Figure IV.21 : Concentrations et flux médians par unité de surface active en HA et en HAP à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR	217

Figure V.1 : Concentrations en HA et en HAP des VIRA et des eaux usées à l'exutoire des six bassins versants.....223

Figure V.2 : Teneurs en HA et en HAP des dépôts et des particules véhiculées par les VIRA de temps sec et les eaux usées à l'exutoire des bassins versants OPUR224

Figure V.3 : Concentrations en HA et en HAP des VIRA de temps de pluie, des eaux usées et des effluents unitaires à l'exutoire des six bassins versants OPUR225

Figure V.4 : Teneurs en HA et en HAP des dépôts du réseau, des VIRA de temps de pluie, des eaux usées et des effluents unitaires à l'exutoire des six bassins OPUR226

Figure V.5 : Distributions par classes de vitesses de chute des MES et des HAP (n = 6)226

Figure V.6 : Contributions (en %) des eaux usées, des eaux de ruissellement et de l'érosion des dépôts aux flux générés par temps de pluie à l'échelle de la zone OPUR227

Figure V.7 : Transfert des hydrocarbures par temps sec et par temps de pluie à différentes échelles spatiales.....228

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Teneurs en HAP de différents produits de consommation	23
Tableau I.1 : Teneurs en HAP de différents produits de consommation	22
Tableau I.2 : Quantités émises d'HAP (ng) par cigarette (Forehand <i>et al.</i> , 2000).....	23
Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques des HAP.....	24
Tableau I.4 : HAP caractéristiques permettant une identification directe.....	26
Tableau I.5 : Ratios caractéristiques simples pour les HAP	26
Tableau I.6 : Principaux ratios impliquant les composés parents et substitués.....	28
Tableau I.7 : Principaux ratios utilisés pour la caractérisation des alcanes	30
Tableau I.8 : Production journalière par habitant (volume et MES).....	33
Tableau I.9 : Teneur en HAP (ng.g ⁻¹) de différents corps gras	34
Tableau I.10 : Concentrations (mg.l ⁻¹) en MES des eaux de ruissellement de toitures	35
Tableau I.11 : Concentrations ou teneurs en HAP des eaux de pluie et des eaux de ruissellement de toitures	36
Tableau I.12 : Flux en HA et en HAP des retombées atmosphériques en zones urbanisées	36
Tableau I.13 : Indices aliphatiques des flux de retombées atmosphériques totales	37
Tableau I.14 : Indices aromatiques des flux de retombées atmosphériques totales	38
Tableau I.15 : Concentrations moyennes en MES des eaux de ruissellement de chaussées.....	39
Tableau I.16 : Concentrations et teneurs en hydrocarbures aliphatiques et HAP des eaux de ruissellement de chaussées	40
Tableau I.17 : Indices aliphatiques calculés à partir des distributions des eaux de ruissellement de chaussées.....	42
Tableau I.18 : Indices aliphatiques des sources potentielles de contamination	42
Tableau I.19 : Indices aromatiques calculés à partir des distributions des eaux de ruissellement de chaussées.....	43
Tableau I.20 : Indices aromatiques des sources potentielles de contamination	43

Tableau I.21 : Emissions de HAP liées au trafic automobile (Pagotto, 1999).....	44
Tableau I.22 : Caractéristiques des eaux de lavage de la voirie (volume et MES).....	44
Tableau I.23 : Teneurs en matière organique du dépôt grossier et de la couche organique	46
Tableau I.24 : Teneurs en HAP des solides introduits en réseau via les VIRA	47
Tableau I.25 : Ordre de grandeur des concentrations moyennes journalières en MES	48
Tableau I.26 : Concentrations moyennes journalières en HAP dans les eaux usées	50
Tableau I.27 : Indices n-C17/Prist dans les eaux usées de Providence.....	52
Tableau I.28 : Indices aromatiques calculés selon les distributions des eaux usées	53
Tableau I.29 : Concentrations en MES des eaux unitaires à l'exutoire de différents bassins.....	53
Tableau I.30 : Concentrations en HAP des eaux unitaires à l'exutoire de différents bassins	54
Tableau I.31 : Teneurs en HAP des sédiments contaminés par les surverses des réseaux	56
Tableau I.32 : Indices aromatiques calculés selon les distributions particulières des eaux unitaires et des sédiments contaminés par les RUTP	57
Tableau II.1 : Ventilation (%) des surfaces urbaines de chaque bassin de l'observatoire	82
Tableau II.2 : Activités professionnelles sur la zone OPUR payant des redevances à l'AESN .84	
Tableau II.3 : Débits des eaux usées et des eaux parasites pour les six bassins versants OPUR85	
Tableau II.4 : Volumes et débits transitant via les différents maillages par temps sec et par temps de pluie (Kafi-Benyahia, 2006).....	87
Tableau II.5 : Proportion (%) du volume déversé en Seine par les déversoirs d'orage pour les événements pluvieux étudiés (Kafi-Benyahia, 2006).....	88
Tableau II.6 : Equipements des différents points de mesure (Kafi-Benyahia, 2006)	89
Tableau II.7 : Plages horaires pour les pollutogrammes des différents bassins versants.....	90
Tableau II.8 : Gammes basse et haute réalisées pour la quantification des HAP	93
Tableau II.9 : Limites de détection et de quantification des HAP	94
Tableau II.10 : Gamme réalisée pour la quantification des HA.....	95
Tableau II.11 : Limites de détection et de quantification des HA.....	95
Tableau II.12 : Caractéristiques du protocole VICPOL.....	96
Tableau II.13 : Evaluation des incertitudes sur la mesure des vitesses de chute des MES des eaux unitaires selon le protocole VICPOL (Kafi-Benyahia, 2006 ; Bhourri, 2003).....	97
Tableau III.1 : Concentrations et teneurs en HA et en HAP des apports domestiques et des eaux de lavage.....	124
Tableau III.2 : Comparaison des flux en hydrocarbures introduits par les apports domestiques et les eaux de lavage avec ceux véhiculés par les eaux usées à l'exutoire du Marais.....	124
Tableau III.4 : Concentrations minimales et maximales des eaux usées de temps sec.....	141
Tableau III.5 : Indices aromatiques des sources potentielles de contamination	142

Tableau III.6 : Indices aliphatiques médians des sources génératrices d'hydrocarbures, des VIRA et des dépôts présents au sein du réseau	145
Tableau III.7 : Indices aliphatiques des eaux usées de temps sec sur la zone OPUR	147
Tableau III.8 : Indices HAP des eaux usées de temps sec sur l'ensemble de la zone OPUR ...	148
Tableau IV.1 : Concentrations et teneurs en HA et en HAP des eaux de ruissellement de toitures (n = 116)	162
Tableau IV.2 : Flux en HA et en HAP des retombées atmosphériques totales sur l'agglomération parisienne	162
Tableau IV.3 : Concentrations et teneurs en HA et en HAP des eaux de ruissellement de toitures (Rocher <i>et al.</i> , 2004)	163
Tableau IV.4 : Concentrations et teneurs en HA et en HAP des eaux de ruissellement de chaussées (n = 32).....	164
Tableau IV.5 : Concentrations et teneurs en HA et en HAP des eaux de lavage de la voirie...164	
Tableau IV.6 : Rapport des concentrations en HA et HAP entre les eaux usées et les effluents unitaires de temps de pluie à l'exutoire des six bassins de l'observatoire	184
Tableau IV.7 : Flux en HA et HAP véhiculés par les eaux usées (EUTS) et les effluents unitaires (EUTP).....	186
Tableau IV.8 : Corrélations entre les flux en HA et en HAP par unité de surface active véhiculés par les effluents unitaires et la hauteur d'eau précipitée	187
Tableau IV.9 : Rapports des teneurs médianes en HA et en HAP entre les effluents unitaires de temps de pluie (TP) et les eaux usées de temps sec (TS)	189
Tableau IV.10 : Indices aliphatiques des effluents unitaires sur la zone OPUR.....	191
Tableau IV.11 : Indices HAP des effluents unitaires sur la zone OPUR	191
Tableau IV.12 : Abattement des HAP particuliers (%) des effluents unitaires de temps de pluie pour un abattement de 50 et 70 % des MES	207
Tableau IV.13 : Caractéristiques pluviométriques (d10, d50 et d90) des événements pluvieux considérés pour chaque bassin versant dans l'évaluation des contributions	208
Tableau IV.14 : Concentrations en HA et en HAP des eaux de ruissellement	209
Tableau IV.15 : Teneurs en HA et en HAP des particules érodées, des eaux usées de temps sec et des dépôts présents au sein du réseau (couche organique, dépôt grossier et biofilm)....	214

ANNEXES



(Anonyme)

« La recherche doit rester un jeu »

*- Pierre Joliot -
Scientifique français (1932)*

Annexe 1 : Bilan des campagnes de temps sec

Bilan des campagnes de temps sec - échantillons moyens journaliers

Date	Marais	Sébastopol	Quais	Coteaux Aval	Clichy Centre	Clichy Aval
02/02/2004	X					
12/04/2004			X		X	X
15/04/2004	X					
19/04/2004			X		X	X
27/05/2004	X				X	X
17/03/2005					X	X
20/03/2005	X			X	X	X
12/04/2005	X				X	X
19/06/2005	X					
12/07/2005				X		
21/07/2005			X	X		
03/08/2005		X	X			
08/08/2005		X	X			
11/08/2005		X				
Temps sec	6	3	5	4	6	6

Bilan des campagnes de temps sec - pollutogrammes

Date	Marais	Sébastopol	Quais	Coteaux Aval	Clichy Centre	Clichy Aval
17/03/2005					X	X
20/03/2005	X			X	X	X
12/04/2005	X					
19/06/2005	X					
12/07/2005				X		
21/07/2005			X	X		
03/08/2005		X	X			
08/08/2005		X				
Pollutogrammes	3	2	2	3	2	2

Annexe 2 : Bilan des campagnes de temps de pluie

Bilan des campagnes de temps de pluie – échantillons moyens

Date	Marais	Sébastopol	Quais	Coteaux Aval	Clichy Centre	Clichy Aval
30/11/2003	X		X	X	X	
18/04/2004	X				X	X
29/04/2004	X			X	X	X
04/05/2004	X			X	X	X
07/07/2004 A	X			X	X	X
07/07/2004 B	X			X	X	
18/07/2004	X			X	X	X
16/12/2005	X					
17/12/2005	X				X	
22/03/2005	X					
04/04/2005	X				X	
07/04/2005	X				X	
27/07/2005			X			
01/08/2005		X	X			
11/09/2005 A		X				
11/09/2005 B		X				
08/11/2005						X
24/11/2005		X				
07/12/2005		X	X			
19/12/2005		X	X			X
19/02/2006 A		X	X			
19/02/2006 B		X	X			
Pluies	12	8	6	6	10	7

Annexe 3

Identification des sources de micropolluants en milieu urbain : Intérêt des hydrocarbures aliphatiquesJohnny Gasperi¹, Vincent Rocher², Régis Moilleron¹, Ghassan Chebbo^{1,3}

(Publication soumise à Techniques Sciences et Méthodes, numéro spécial OPUR)

1. CEREVE, Faculté des Sciences et Technologie, Université Paris 12 - Val de Marne,
61 avenue du Général De Gaulle, 94010 Créteil Cede

2. SIAAP, Direction de la Recherche et du Développement, 82 avenue Kléber, 92700 Colombes

3. Faculté de génie, Université Libanaise, route de l'aéroport, Beyrouth, LIBAN

Mots-clés

Hydrocarbures aliphatiques, milieu urbain, sources, réseau d'assainissement, VIRA

I. Introduction

En milieu urbain, des quantités importantes d'hydrocarbures sont émises dans l'environnement. Une partie substantielle de ces polluants se retrouve au sein du réseau d'assainissement engendrant des problèmes de gestion, particulièrement lors des événements pluvieux (Rejets Urbains par Temps de Pluie). Dans le but de limiter ces apports en micropolluants et parvenir ainsi au bon état écologique du milieu naturel (Directive cadre 2000/60/CE), il est primordial de disposer de données précises sur la contribution de chaque source de pollution. Ces connaissances sont un support nécessaire à la mise en place d'un système de prévention efficace.

Dans cette optique, le CEREVE étudie depuis 1994 les sources génératrices d'hydrocarbures en milieu urbain, ainsi que leur Voie d'Introduction dans le Réseau d'assainissement (VIRA) (programme de recherche OPUR : Observatoire des Polluants Urbains). Bien que de nombreuses études s'appuient exclusivement sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) pour identifier l'origine de la contamination (Zeng et Vista, 1997 ; Garrigues, 1995), ce travail s'attache à démontrer l'intérêt des hydrocarbures aliphatiques ou *n*-alcanes. La spécificité et la facilité d'analyse de ces composés leur confèrent un caractère pertinent dans l'identification de l'origine de la contamination.

Notre approche consiste en une étude qualitative des distributions en *n*-alcanes des principales sources et VIRA. Cette étape attribue à chaque source une signature spécifique et identifie pour chaque VIRA les sources de contamination incriminées. La seconde partie s'attache à démontrer l'intérêt d'une telle bibliothèque de signatures à travers l'étude de différents échantillons provenant du réseau d'assainissement (dépôts grossier, couche organique, biofilm, eaux usées de temps sec et effluents unitaires de temps de pluie).

II. Méthodologie**II.1. Les principales sources d'hydrocarbures aliphatiques**

Les hydrocarbures aliphatiques ou *n*-alcanes sont constitués d'une chaîne carbonée linéaire saturée (C_nH_{2n+2}). Ces composés peuvent être d'origine biologique ou bien, être émis dans l'environnement via des activités anthropiques. Deux sources anthropiques sont généralement distinguées : d'une part les sources pétrolières, correspondant à une genèse à basse température et d'autre part les sources pyrolytiques correspondant à des processus de

combustion à haute température. Le trafic automobile constitue l'une des principales sources d'hydrocarbures puisque les véhicules émettent des gaz d'échappement provenant de la combustion incomplète des carburants (Fraser *et al.*, 1998), et sont aussi à l'origine de déversements de produits variés (carburants, huiles lubrifiantes, résidus pneumatiques, etc.) (Bomboi et Hernandez, 1991). Les diverses industries employant des processus pyrolytiques (combustion ou incinération) constituent également des sources potentielles d'hydrocarbures en milieu urbain (Aboul-Kassim et Simoneit, 1995).

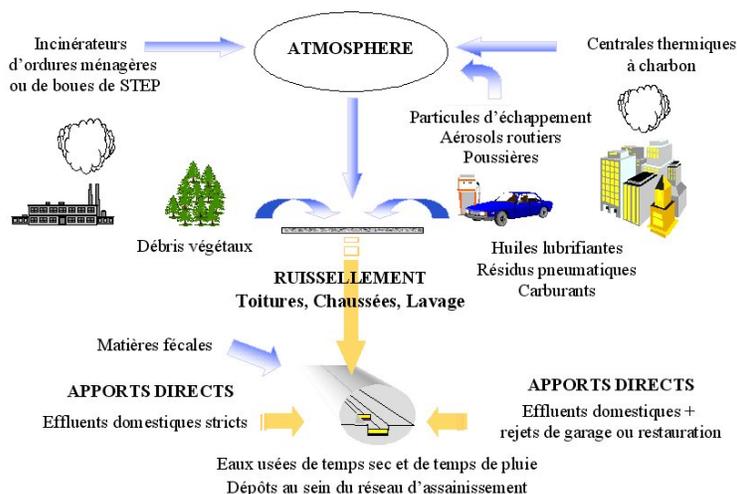


Figure 1 : Sources d'hydrocarbures et VIRA étudiées dans le cadre du programme OPUR

La Figure 1 présente les différentes sources échantillonnées. Les débris végétaux et la matière fécale humaine ont été examinés pour les sources biologiques. Le trafic automobile combine les sources pyrolytiques et pétrolières. Pour les sources pétrolières, les huiles lubrifiantes automobiles (vierge et usagée), les carburants et les résidus pneumatiques ont été considérés. Pour les sources pyrolytiques, les émissions du trafic automobile, à savoir les particules d'échappement, les poussières et les aérosols routiers prélevés sous tunnel, ont été étudiées. Pour les sources pyrolytiques fixes, les émissions des centrales thermiques à charbon, des incinérateurs d'ordures ménagères (IUOM) et des incinérateurs de boues de station d'épuration (STEP) ont été étudiées (Azimi, 2004).

II.2 Les Voies d'Introduction dans le Réseau d'Assainissement (VIRA)

Parallèlement à l'étude des sources, les principales Voies d'Introduction dans le Réseau d'Assainissement (VIRA) ont été recensées et étudiées. Comme l'illustre la Figure 1, les polluants peuvent être introduits soit directement dans le réseau d'assainissement via les apports directs (effluents domestiques stricts ou effluents domestiques associés à des rejets de garage ou de restauration), soit via le ruissellement des surfaces urbaines (ruissellement de chaussées et de toitures, eaux de lavage de la voirie). L'échantillonnage des différentes VIRA a nécessité la mise en place de procédures adaptées, décrites en détail par Rocher *et al.* (2004a) et Gasperi *et al.* (2005 et 2006).

II.3 Méthode analytique

Sur l'ensemble des échantillons considérés, les *n*-alcane de C10 à C33 et deux isoprénoides (le pristane et le phytane) ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG-SM). La quantification a été effectuée au moyen d'étalons internes (dodécane D26, tétracosane D50 et triacontane D62) et a été validée par

l'utilisation d'un échantillon certifié (sédiment marin, SRM 1941a). Le protocole et la méthode analytiques sont décrits en détail par Gasperi (2006).

III. Résultats et discussions

III.1. Constitution d'une « boîte à outils »

Les sources émettrices d'hydrocarbures aliphatiques

Les distributions aliphatiques témoignent de la spécificité des différentes sources considérées (Figure 2a). Cette spécificité est illustrée au travers de plusieurs types d'informations.

La première clé de détermination se base sur la distribution des *n*-alcanes (Figure 2a, Tableau 1). Elle vise à identifier l'intervalle de distribution, la nature des composés majoritaires, ainsi que la présence ou non d'une prédominance des *n*-alcanes impairs (hydrocarbures dont le nombre de carbone de la chaîne carbonée est impair). Ainsi, les sources biologiques sont caractérisées par des spectres aliphatiques dominés par la présence des *n*-alcanes de hauts poids moléculaire, compris entre *n*-C23 et *n*-C33 à prédominance impaire (Aboul-Kassim et Simoneit, 1995 ; Bomboi et Hernandez, 1991 ; Colombo *et al.*, 1989 ; Moreda *et al.*, 1998). Ces deux caractéristiques peuvent être exprimées au moyen du ratio massique entre les composés de bas poids moléculaires (nombre de carbone $n \leq 20$) et ceux de hauts poids moléculaires ($n > 20$) ($0,1 < \text{BPM/HPM} < 0,3$, Tableau 1) et du Carbon Preference Index (CPI) qui traduit le rapport entre les *n*-alcanes impairs (nombre impair d'atome de carbone) et les *n*-alcanes pairs ($2,3 < \text{CPI} < 3,7$, Tableau 1). A l'opposé, la prédominance des *n*-alcanes de bas poids moléculaire à prédominance paire caractérise les sources pyrolytiques fixes ($3,1 < \text{BPM/HPM} < 4,6$ et $0,7 < \text{CPI} < 0,8$). Les centrales thermiques présentent un intervalle de distribution légèrement plus étendu (de C10 à C33) suite à l'utilisation du charbon comme combustible. De manière générale, les spectres aliphatiques des autres sources de contamination sont majoritairement constitués de *n*-alcanes légers ($n < 25$). Bien que les émissions du trafic automobile soient considérées comme des sources pyrolytiques, la confrontation des signatures aliphatiques révèle que les particules d'échappement présentent des spectres aliphatiques proches de ceux des sources pétrolières, et en particulier des huiles lubrifiantes automobiles. Cette caractéristique résulte essentiellement de la présence de suie et d'hydrocarbures imbrûlés dans les gaz d'échappement (Rogge *et al.*, 1993). Les spectres aliphatiques s'entendent respectivement de C12 à C25 pour les huiles lubrifiantes et de C16 à C23 pour les particules d'échappement et sont tous deux dominés par les *n*-alcanes légers ($\text{BPM/HPM} = 0,5$ et $0,6$). Pour les carburants, le spectre aliphatique présente un intervalle de distribution plus restreint, dominé par les composés de très bas poids moléculaires (de C10 à C15 pour les essences et de C10 à C18 pour le diesel), alors que les résidus pneumatiques reflètent un intervalle de distribution étendu (de C14 à C33), caractérisé par la prédominance des *n*-alcanes de hauts poids moléculaires ($\text{BPM/HPM} = 0,3$). Enfin, la superposition des spectres aliphatiques révèle que la contamination des poussières et des aérosols routiers collectés sous tunnel résulte de la combinaison des apports pétroliers (huiles lubrifiantes, résidus pneumatiques), pyrolytiques (particules d'échappement) et biologiques (débris végétaux).

La différenciation des sources s'appuie aussi sur l'importance relative des composés non résolus (UCM/HA). 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).

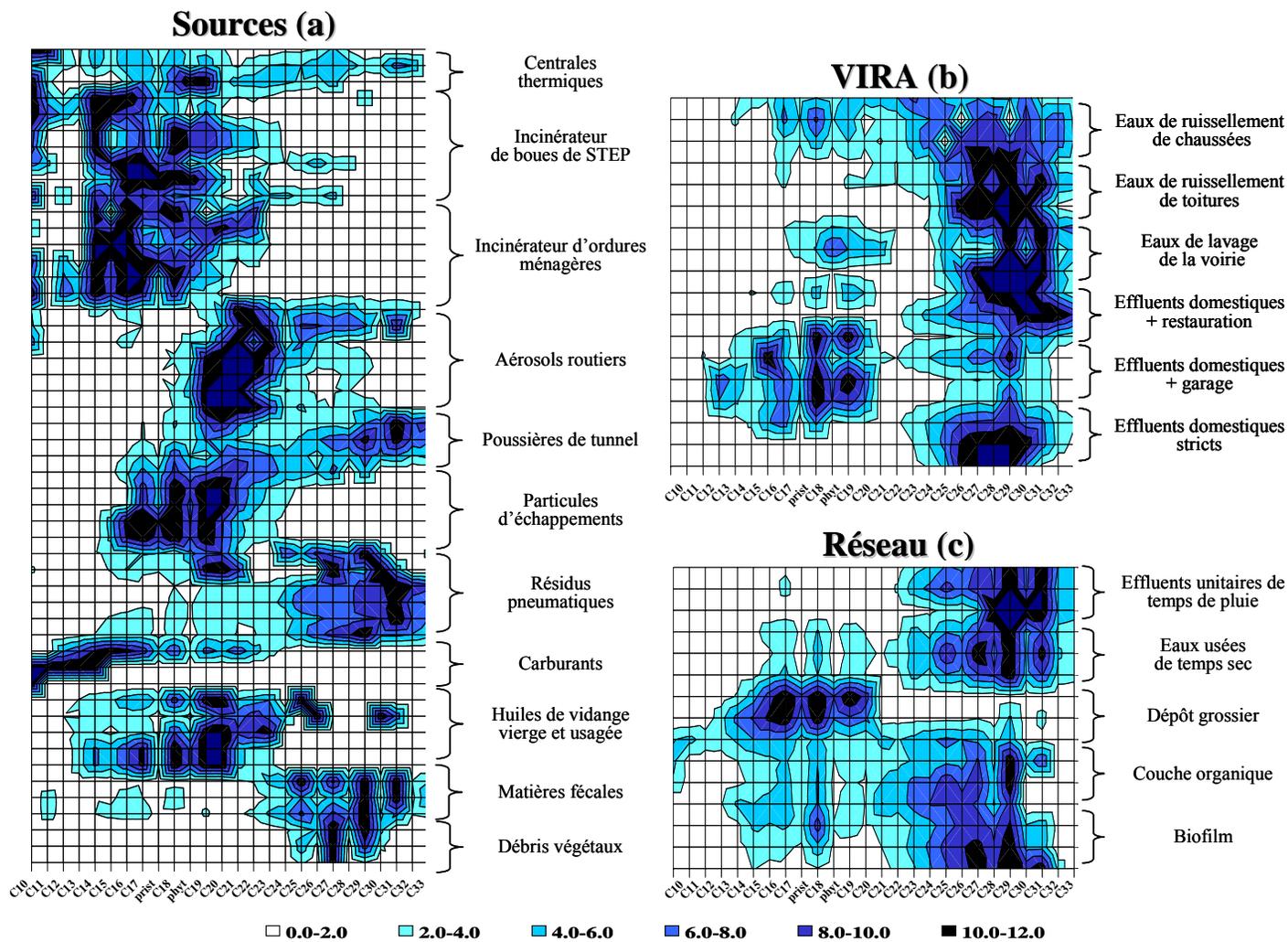


Figure 2 : Distributions relatives aliphatiques (en %) des sources, des VIRA et de divers échantillons provenant du réseau d'assainissement

Tableau 1 : Indices aliphatiques médians des sources, des VIRAs et de divers échantillons provenant du réseau d'assainissement

	n	HAM	%	BPM/ HPM	CPI	Prist/ Phyt	n-C17/ Prist	n-C18/ Phyt	n-alcanes/ n-C16	n-C17/ n-C29	UCM/ HA	
Sources	Débris végétaux	4	n-C29	35	0,1	3,7	1,3	2,6	2,2	324	0,02	-
	Matière fécale humaine	3	n-C29	18	0,3	2,3	1,2	5,3	1,4	54	0,2	-
	Huile lubrifiante vierge	3	n-C14	7	1,3	0,9	0,2	5,6	1,8	13	-	240
	Huile lubrifiante usagée	2	n-C20	15	0,5	0,9	0,8	1,9	2,1	23	-	165
	Carburants	3	n-C15	12	2,5	1,0	0,8	2,1	3,1	9	-	8
	Résidus Pneumatiques	4	n-C31	13	0,1	1,2	0,6	1,6	1,6	40	0,1	10
	Particules d'échappement	2	n-C20	11	0,6	1,0	0,5	1,8	2,0	71	64	17
	Poussières tunnel	4	n-C29	17	0,3	1,1	0,7	1,1	0,5	32	0,3	45
	Aérosols routiers	7	n-C20	28	0,1	1,2	0,1	0,5	0,4	157	0,4	5
	Incinérateurs UIOM	8	n-C16	13	4,6	0,7	0,9	1,1	0,9	7	-	-
	Incinérateurs de boues de STEP	6	n-C16	11	3,1	0,7	0,8	2,1	1,4	9	-	-
	Centrales thermiques	2	n-C16	10	1,2	0,8	0,7	2,1	1,5	11	2,3	90
VIRA⁽¹⁾	Eff. domestiques stricts	5	n-C29	14	0,1	1,4	0,7	4,8	2,9	36	0,3	3,3
	Eff. domestiques + garage	6	n-C18	11	1,1	2,0	0,6	2,0	2,6	23	0,5	6,7
	Eff. domestiques + restauration	6	n-C29	17	0,2	1,1	0,4	4,1	2,6	102	0,2	3,5
	Lavage de la voirie	12	n-C29	18	0,3	1,6	0,8	1,0	0,6	73	0,2	52
	Ruissellement de toiture	8	n-C29	14	0,1	1,1	0,9	2,9	1,4	160	0,1	1,6
Ruissellement de chaussée	30	n-C29	14	0,7	0,5	1,0	2,3	1,1	41	0,1	3,6	
Réseau^(2 & 3)	Biofilm	17	n-C29	10	0,4	1,1	1,2	1,4	3,9	26	0,3	8,9
	Couche organique	5	n-C29	17	0,5	1,5	1,4	1,9	3,5	27	0,2	7,2
	Dépôt grossier	5	n-C18	10	2,1	1,1	0,9	2,1	2,3	13	2,0	6,9
	Effluents de temps sec ^(*)	30	n-C29	18	0,3	1,7	0,7	2,8	1,6	33	0,1	10,4
Effluents de temps de pluie ^(*)	50	n-C29	22	0,2	1,2	1,0	2,7	3,8	39	0,1	3,8	

n = nombre d'échantillon, HAM = hydrocarbure aliphatique majoritaire, % = pourcentage de l'hydrocarbure aliphatique majoritaire, BPM/HPM = ratio massique entre les composés de bas poids moléculaire ($n \leq 20$) et ceux de hauts poids moléculaire ($n > 20$), CPI = rapport entre les n-alcanes impairs (nombre impair d'atome de carbone de la chaîne carbonée) et les n-alcanes pairs, Prist/Phyt = rapport entre le pristane et le phytane, n-C17/Prist = ratio entre l'alcane C17 et le pristane, n-C18/Phyt = ratio entre l'alcane C18 et le phytane, n-alcanes/n-C16 = somme des hydrocarbures aliphatiques sur l'alcane C16, n-C17/n-C29 = ratio entre l'alcane C17 et l'alcane C29, UCM/HA = ratio entre les composés non résolus et la somme des hydrocarbures aliphatiques. (1) Gasperi et al. (2005 et 2006), Rocher et al. (2004a), Moilleron et al. (2002), (2) Rocher et al. (2004b), (3) Gasperi (2006), (*) distributions aliphatiques médianes des eaux usées de temps sec ou des effluents unitaires de temps de pluies, échantillonnés à l'exutoire des six bassins versants de la zone OPUR.

Les spectres aliphatiques des sources biologiques sont caractérisés par l'absence d'UCM, contrairement aux sources pétrolières qui manifestent une importance relative de l'UCM plus ou moins marquée (Aboul-Kassim et Simoneit, 1995 ; Bouloubassi et Saliot, 1993, Wang *et al.*, 1997). Ainsi, les huiles lubrifiantes sont caractérisées par un UCM beaucoup plus prononcé ($165 < \text{UCM/HA} < 240$), que celui des carburants, des résidus pneumatiques ou des particules d'échappement ($\text{UCM/HA} = 8, 10$ et 17 , respectivement). Contrairement aux émissions des UIOM et des incinérateurs de boues de STEP dépourvues en UCM, les émissions des centrales thermiques montrent une proportion importante de composés non résolus ($\text{UCM/HA} = 90$) suite à l'incinération du combustible fossile utilisé.

Enfin, l'utilisation des indices basés sur le pristane et le phytane complète la détermination (Tableau 1). Alors que le phytane est strictement issu des activités anthropiques, le pristane reflète aussi bien des apports biogéniques que des entrées pétrolières (Jones *et al.*, 1993). Par conséquent, les sources biologiques présentent un rapport Prist/Phyt supérieur à l'unité ($1,2 < \text{Prist/Phyt} < 1,3$), alors que les sources pétrolières présentent des valeurs nettement inférieures ($0,1 < \text{Prist/Phyt} < 0,8$) (Jones *et al.*, 1993).

Les Voies d'Introduction dans le Réseau d'Assainissement (VIRA)

En milieu urbain, la multiplicité et la diversité des sources génératrices d'hydrocarbures aliphatiques induisent des mélanges plus ou moins complexes des sources de contamination. Afin d'appréhender la signature spécifique de ces mélanges, la base de données précédemment établie a été complétée par l'investigation des différentes VIRA. A l'instar des sources émettrices d'hydrocarbures, chaque VIRA présente une signature spécifique (Figure 2b).

Pour les effluents domestiques stricts et ceux associés à des effluents de restaurations, les *n*-alcanes lourds ($\text{BPM/HPM} = 0,1$ et $0,2$, respectivement), la présence marquée du *n*-C29 ($\% \text{HAM} = 13$ et 17%) et la prédominance des composés impairs ($\text{CPI} = 1,4$ et $1,1$) attestent de la contribution majoritairement biologique (matières fécales et résidus alimentaires). Les signatures aliphatiques des effluents domestiques associés à des rejets de garage témoignent également de ces apports. Cependant, les composés compris entre *n*-C14 et *n*-C23 ($\text{BPM/HPM} = 1,1$) et la présence plus importante du pristane dans ces effluents ($n\text{-C17/Prist} = 2,0$) témoignent d'une source de contamination d'origine pétrolière, liée à l'activité de garage. La confrontation des spectres et l'utilisation combinée des indices (intervalle de distribution du groupe de *n*-alcanes légers, $\% \text{HAM}$, CPI , $n\text{-C17}/n\text{-C29}$ et UCM/HA) permettent d'identifier plus précisément les huiles lubrifiantes comme source majoritaire de contamination, ainsi que les carburants dans une moindre mesure.

Bien que les spectres aliphatiques des eaux de lavage de la voirie et des eaux de ruissellement (toitures ou chaussées) révèlent également l'empreinte biologique (Figure 2b), les distributions en *n*-alcanes font référence à d'autres sources de contamination. Ainsi, l'étendue du spectre aliphatique (de *n*-C19 à *n*-C33) et l'importance relative de l'UCM/HA suggèrent parmi les sources pétrolières l'impact des aérosols routiers pour les eaux de ruissellement de toitures et incriminent plus particulièrement les huiles lubrifiantes et les particules d'échappement pour les eaux de lavage de la voirie. Le vaste intervalle de distributions (*n*-C12 à *n*-C33) des eaux de ruissellement souligne pour cette VIRA la multiplicité des sources de contamination. Les indications données par le spectre (perte de la prédominance impaire, abondance de composés légers) témoignent des entrées pétrolières précédemment citées pour les eaux de lavage et de ruissellement de toitures, mais aussi de l'impact des résidus pneumatiques.

III.2. Application au réseau d'assainissement

La partie précédente a mis en exergue l'intérêt des hydrocarbures aliphatiques dans l'identification des sources d'hydrocarbures en milieu urbain. Outre la distinction des trois types de sources (biologiques, pétrolières et pyrolytiques), la spécificité de la fraction aliphatique permet de différencier plus finement, dans le cas de contaminations multiples, les sources incriminées. Cette bibliothèque constitue une « boîte à outils » intéressante dans la mesure où elle peut être appliquée à divers domaines environnementaux. Cette partie a pour but d'illustrer à travers l'application au réseau d'assainissement l'intérêt des hydrocarbures aliphatiques. Elle s'attache, en particulier, à étudier l'origine de la pollution associée aux dépôts du réseau (biofilm, couche organique et dépôt grossier), ainsi que celle véhiculée par les eaux usées de temps sec et les effluents unitaires de temps de pluie.

Les dépôts au sein du réseau d'assainissement

La pollution aliphatique associée aux différents types de dépôts du réseau d'assainissement a été étudiée par Rocher *et al.* (2003 et 2004b). L'analyse de ces spectres délivre un panel d'information de natures diverses (Figure 2c). En premier lieu, il apparaît que les spectres aliphatiques de la couche organique et du biofilm témoignent d'une empreinte biologique marquée. La présence prononcée du *n*-C29, le rapport massique (BPM/HPM) et les indices tels que Prist/Phyt et *n*-C17/*n*-C29 confirment en effet la présence des *n*-alcanes d'origine biologique et pointent plus précisément les matières fécales comme source majoritaire de contamination. Cependant, la présence des composés compris entre *n*-C14 et *n*-C20 (BPM/HPM = 0,4 et 0,5 pour le biofilm et la couche organique) souligne une contamination pétrolière mineure. L'analyse approfondie du spectre (diminution de la prédominance impaire, *n*-alcanes/*n*-C16 et UCM/HA) impute cette contamination aux particules d'échappement. Dans un second temps, la figure 2c met clairement en évidence la différence de contamination entre le dépôt grossier et les autres dépôts. Alors que la couche organique et le biofilm reflètent une contamination essentiellement biologique, le spectre aliphatique, dominé par les *n*-alcanes légers (BPM/HPM = 2,1) indique une contamination exclusivement pétrolière. La répartition des hydrocarbures majoritaires (*n*-C17/ *n*-C18/ *n*-C19) et la confrontation des spectres révèlent l'impact des particules d'échappement et dans une moindre mesure des huiles lubrifiantes. Ces informations attestent de l'importance du rôle joué par les ruissellements de surfaces urbaines (ruissellement de chaussées et eaux de lavage de la voirie) dans la contamination du dépôt grossier.

Enfin, la notion de temps de résidence des différents dépôts peut être également abordée grâce aux isoprénoïdes. Comme le pristane et le phytane sont plus résistants à l'action bactérienne que C17 et C18, les rapports *n*-C17/Prist et *n*-C18/Phyt sont communément utilisés pour évaluer l'avancement de la biodégradation (Jones *et al.*, 1993). Si le rapport *n*-C17/Prist ne nous apporte pas d'information précise sur l'avancement de la dégradation des *n*-alcanes, le ratio *n*-C18/Phyt, dévoile, quant à lui, que les *n*-alcanes de la couche organique et du biofilm sont moins dégradés que ceux observés dans le dépôt grossier (tableau 1). Ce résultat sous-entend que les temps de résidence de la couche organique et du biofilm sont inférieurs à celui du dépôt grossier. L'occurrence des événements pluvieux, entraînant la remise en suspension de la couche organique et l'érosion du biofilm, explique en effet les temps de résidence relativement courts de ces dépôts (Ahyerre, 1999 ; Gromaire, 1998). En revanche, le degré avancé de maturation du dépôt grossier témoigne d'un temps de séjour relativement important (de 6 mois à 4 ans selon les opérations de maintenance menées au sein du réseau d'assainissement).

Eaux usées de temps sec

Comme précédemment réalisé pour les dépôts, l'analyse de la fraction aliphatique des eaux usées de temps sec délivre plusieurs indications sur l'origine et la dynamique des *n*-alcanes en réseau. La figure 2c souligne la similitude des distributions entre les eaux usées de temps sec, la couche organique et le biofilm (Tableau 1). Ces similarités confirment l'importance des eaux usées de temps sec dans la contamination de la couche organique et du biofilm (Rocher *et al.*, 2004b). A l'image de la contamination de ces dépôts, la distribution en *n*-alcanes des eaux usées de temps sec témoigne de la combinaison des apports domestiques et des eaux de lavage de la voirie. L'investigation complète du spectre met en exergue l'impact de la matière fécale et des particules d'échappement.

Effluents unitaires de temps de pluie

Alors que les effluents unitaires de temps de pluie résultent du mélange des eaux usées de temps de sec et des eaux de ruissellement (toitures et chaussées), les distributions aliphatiques, caractérisées par la prédominance des *n*-alcanes de hauts poids moléculaires (BPM/HPM = 0,2) reflètent des profils relativement comparables à ceux observés par temps sec. Ces distributions suggèrent ainsi que la contribution à la pollution de temps de pluie est majoritairement biologique. Au regard des signatures spécifiques des eaux usées de temps sec et des eaux de ruissellement, l'augmentation de la proportion relative des composés lourds suggère implicitement la contribution d'une troisième source de contamination. Les recherches menées sur le bassin versant du Marais depuis 1994 (Ahyerre, 1999 ; Gromaire, 1998) ont démontré qu'une part importante de la pollution de temps de pluie résulte de l'érosion de la couche organique et du biofilm. Ainsi, les spectres aliphatiques des effluents unitaires de temps de pluie attestent que cette contribution est majoritaire.

I.V. Conclusions

Les hydrocarbures aliphatiques s'avèrent des traceurs intéressants dans l'identification des sources en milieu urbain puisque leur degré de spécificité et leur distribution relative autorisent l'identification et le suivi de nombreuses sources génératrices d'hydrocarbures. En effet, la fraction aliphatique assure non seulement une discrimination entre les sources biologiques, pétrolières et pyrolytiques, mais identifie plus ou moins précisément, dans le cas de contaminations multiples, les sources de contamination incriminées.

L'investigation des sources urbaines et des Voies d'Introduction dans le Réseau d'Assainissement a permis la mise en place d'une base de données conséquente. Cette bibliothèque constitue une véritable « boîte à outils » dans la mesure où l'identification de l'origine de la contamination se base exclusivement sur l'analyse et la confrontation des spectres et l'utilisation des indicateurs aliphatiques.

L'application au réseau d'assainissement étaye l'intérêt de cette approche. L'analyse des signatures aliphatiques délivre des informations de natures diverses. Il a été ainsi montré que la contamination du dépôt grossier indique essentiellement des entrées pétrolières (particules d'échappement et dans une moindre mesure huiles lubrifiantes) alors que la pollution de la couche organique et le biofilm reflète la combinaison des apports biologiques et pétroliers. L'étude des spectres aliphatiques dévoile également l'étroite similitude entre les eaux usées de temps sec, les apports domestiques et la couche organique. Enfin, une estimation du degré de dégradation des hydrocarbures aliphatiques dans les dépôts a confirmé que le temps de résidence dans le réseau de la couche organique et du biofilm est court comparativement à celui du dépôt grossier.

Ce travail s'est attaché à démontrer l'intérêt des hydrocarbures aliphatiques dans l'identification des sources en milieu urbain. Souvent négligés par les études environnementales, il apparaît nécessaire d'élargir le spectre de molécules couramment analysées aux *n*-alcanes afin d'améliorer le processus d'identification des sources de contamination.

V. Bibliographie

ABOUL-KASSIM T. et SIMONEIT B. (1995). "Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Particulate Fallout of Alexandria, Egypt: Sources and Implications." *Environmental Science and Technology* 29(10): 2473-2483.

AHYERRE M. (1999). "Bilan et mécanismes de migration de la pollution organique en réseau d'assainissement unitaire." Thèse de doctorat, Hydrologie, Hydrogéologie, Géostatique et Géochimie, Université Paris VI, 209 p.

AZIMI S. (2004). "Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Ile-de-France." Thèse de doctorat, Sciences et Technique de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 336 p.

BOMBOI M. T. et HERNANDEZ A. (1991). "Hydrocarbon in urban runoff: their contribution to the wastewaters." *Water Research* 25(5): 557-565.

BOULOUBASSI I. et SALIOT A. (1993). "Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH)." *Oceanologica Acta* 16(2): 145-161.

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.

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.

GARRIGUES P., BUDZINSKI H., MANITZ M. P. et WISE S. A. (1995). "Pyrolytic and petrogenic inputs in recent sediments: a definitive signature through phenanthrene and chrysene compound distribution." *Polycyclic Aromatic Compounds* 7: 275-284.

GASPERI J., ROCHER V., MOILLERON R. et CHEBBO G. (2005). "Hydrocarbon loads from street cleaning practices: comparison with dry and wet weather flows in a Parisian combined sewer system." *Polycyclic Aromatic Compounds* 25: 169-181.

GASPERI J., ROCHER V., AZIMI S., MOILLERON R., VARRAULT G., GARNAUD S. et CHEBBO G. (2006). "Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques introduits dans le réseau d'assainissement via les effluents domestiques." *Techniques, Sciences et Méthodes, Soumis*.

GASPERI J. (2006). "Variabilité spatiale des caractéristiques et des origines de la pollution en hydrocarbures transitant dans le réseau d'assainissement parisien." Thèse de doctorat, Sciences et Technique de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. En cours.

GOUGH M. A. et ROWLAND S. (1990). "Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum." *Lettre à 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, Sciences et Technique de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 507 p.

JONES R. H., REVITT D. M., SHUTES R. B. et ELLIS J. B. (1993). "Ecotoxicological impacts of hydrocarbons in an urban aquatic environment." 6th International Conference on urban storm drainage, 488-493.

MOILLERON R., GONZALEZ A., CHEBBO G. et THEVENOT D. (2002). "Determination of aliphatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" 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." *Science of the Total Environment* 220: 33-43.

ROCHER V., AZIMI S., MOILLERON R. et CHEBBO G. (2003). "Biofilm in combined sewer: wet weather pollution source and/or dry weather pollution indicator?" *Water Science and Technology* 47: 35-43.

ROCHER V., AZIMI S., GASPERI J., BEUVIN L., MULLER M., MOILLERON R. et CHEBBO G. (2004a). "Hydrocarbons and metals in atmospheric deposition and roof runoff in central Paris." *Water, Air and Soil Pollution* 159: 67-86.

ROCHER V., AZIMI S., MOILLERON R. et CHEBBO G. (2004b). "Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the "Le Marais" catchment (Paris, France): stocks, distributions and origins." *Science of the Total Environment* 323(1-3): 107-122.

ROGGE W. F., HILDEMANN L. M., MAZUREK M. A. et CASS G. R. (1993). "Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks." *Environmental Science and Technology* 27: 636-651.

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 unknown oil on contaminated birds." *Journal of Chromatography* 775: 251-265.

ZENG E. Y. et VISTA C. L. (1997). "Organic pollutants in the coastal environment of San Diego, California. 1. Source identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons." *Environmental Toxicology and Chemistry* 16(2): 179-188.