



HAL
open science

Introduction et stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques au sein du réseau d'assainissement unitaire parisien

Vincent Rocher

► **To cite this version:**

Vincent Rocher. Introduction et stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques au sein du réseau d'assainissement unitaire parisien. Autre. Ecole des Ponts ParisTech, 2003. Français. NNT : . tel-00007154

HAL Id: tel-00007154

<https://pastel.hal.science/tel-00007154v1>

Submitted on 19 Oct 2004

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.

UNIVERSITE PARIS XII - VAL DE MARNE

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'Université Paris XII Val de Marne

Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement

par

Vincent ROCHER

**INTRODUCTION ET STOCKAGE DES HYDROCARBURES ET DES ELEMENTS
METALLIQUES DANS LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT UNITAIRE PARISIEN**

Soutenue le 18 décembre 2003

Composition du jury :

M Régis MOILLERON	<i>Directeur de thèse</i>	Université Paris XII
M Ghassan CHEBBO	<i>Directeur de thèse</i>	Ecole Nationale des Ponts et Chaussées
M Bernard CHOCAT	<i>Rapporteur</i>	INSA Lyon
M Philippe GARRIGUES	<i>Rapporteur</i>	Université Bordeaux I
M Mathieu AHYERRE	<i>Examineur</i>	Agence de l'Eau Seine Normandie
M Stéphane GARNAUD	<i>Examineur</i>	Ville de Paris - Section de l'Assainissement

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au laboratoire Cereve à l'Université Paris XII-Val de Marne.

Je tiens à remercier vivement Régis Moilleron, mon directeur de thèse, pour l'aide scientifique et morale qu'il a su m'apporter tout au long de ce doctorat.

J'exprime ma reconnaissance à Ghassan Chebbo, co-directeur de thèse, pour m'avoir fait confiance au cours de ces trois années. Je le remercie pour ses conseils réguliers et pour m'avoir fait partager son expérience dans le domaine de l'hydrologie urbaine.

Je remercie également M. Bernard Chocat, Professeur à l'INSA de Lyon, et M. Philippe Garrigues, Professeur à l'Université de Bordeaux I, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir participer à mon jury de thèse en tant que rapporteurs.

Je remercie Mathieu Ahyerre, chargé d'études à l'Agence de l'Eau Seine Normandie, et Stéphane Garnaud, ingénieur hydrologue à la Section de l'Assainissement de Paris, pour m'avoir aidé et conseillé durant ce travail et d'avoir accepté de participer à ce jury comme examinateurs.

Un remerciement particulier à Jean-Marie Mouchel, directeur du Cereve, qui, à travers son rôle d'enseignant-superviseur des stages de DEA dont j'ai eu la responsabilité, a suivi le déroulement de ma thèse et m'a prodigué de nombreux conseils.

Mille mercis à Claire Oms, doctorante au Cereve, Mathieu Muller et Johnny Gaspéri, stagiaires de DEA, pour leur grande contribution à ce travail de recherche.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à M. Thierry Célaudon, de la Direction de la Voirie et des Déplacements, pour sa participation active à l'étude de la pollution des ruissellements de chaussées.

Je remercie aussi M. Patrick Ausset, enseignant-chercheur au Laboratoire Inter-disciplinaire des Systèmes Atmosphériques, qui nous a permis d'utiliser son microscope électronique à balayage.

Merci aussi à Catherine Lorgeoux, alias madame chromat, pour son aide et sa bonne humeur.

Mesdames Catherine Charleux, Annick Piazza et Christelle Taybi, je vous remercie pour les multiples services que vous m'avez rendus durant mon séjour au Cereve.

Je n'oublie pas Sam Azimi, mon complice de bureau, de terrain (même sous la pluie), de laboratoire et de rugby. Je le remercie pour avoir rendu ces trois années de thèse inoubliables.

Je remercie également Bernard Lécuyer, enseignant-chercheur au Cereve, et Gilles Varrault, le petit nouveau, pour tous les services qu'ils m'ont rendus ainsi que pour leur éternelle bonne humeur.

Merci aussi à Daniel Thévenot, Professeur à l'Université Paris XII, pour m'avoir accueilli et supporté pendant tous ces longs mois dans son laboratoire.

Je n'oublie pas les « anciens » du Cereve avec lesquels j'ai partagé et partage encore de très bons moments : Sonia, Gonzo, Loïc et mon Rodoudou ; mais également la fameuse « troupe » du LBSE, sans laquelle les journées auraient été plus monotones : Véronique, Marc, Céline, Arnaud, Alexandre, Lauriane et Virginie.

Enfin, je remercie toute ma famille pour m'avoir encadré et soutenu durant ces trois années. Je remercie particulièrement mes parents qui m'ont accompagné tout au long de mon parcours et sans lesquels je n'aurais probablement pas fait ce doctorat.

Je tiens à remercier de tout cœur ma petite femme, Audrey, ainsi que mes deux petits bouts de choux, Lise et Clément, pour leur soutien de tous les instants...

RESUME

Dans les réseaux d'assainissement unitaires, les volumes d'effluents transportés par temps de pluie vers les stations d'épuration sont très importants et ne peuvent être totalement traités. Des déversements, appelés Rejets Urbains de Temps de Pluie (RUTP), ont alors lieu dans le milieu naturel (rivières, lacs, etc.). Ces derniers introduisent dans les milieux récepteurs de grandes quantités de matière organique, d'agents pathogènes et de micropolluants organiques et minéraux. De nombreux travaux ont souligné l'importance de la contribution des dépôts, accumulés dans le réseau d'assainissement par temps sec, à la pollution de ces RUTP. La diminution de la pollution apportée par les RUTP suppose donc que l'on dispose d'informations précises sur la pollution stockée au sein des réseaux d'assainissement. Ce travail a amélioré les connaissances sur le stockage des hydrocarbures et des métaux dans le réseau d'assainissement parisien. Il a été montré que la majorité des micropolluants (87-98 %) est stockée dans le dépôt grossier, une faible proportion dans la couche organique (2-13 %) et une part négligeable dans le biofilm (< 1 %). Ces informations nous ont permis de conclure sur la très faible contribution du biofilm à la pollution de temps de pluie. L'étude qualitative de la pollution a apporté des éléments sur l'origine des contaminations et sur la dynamique des dépôts en réseau. Ainsi, les signatures aliphatiques indiquent une pollution d'origine pétrolière dans le dépôt grossier (huiles et graisses automobiles) et une combinaison des apports biologiques (végétaux, résidus alimentaires) et pétroliers dans la couche organique. Les distributions aromatiques soulignent, quant à elles, l'importance de la contamination pyrolytique (trafic automobile, chauffage résidentiel, etc.) dans l'ensemble des dépôts. Enfin, l'étude des signatures a montré que la couche organique et le biofilm sont majoritairement constitués des matières en suspension transitant dans les collecteurs et que leurs temps de résidence dans le réseau d'assainissement sont inférieurs à celui du dépôt grossier. De plus, il a été montré que les teneurs en métaux fluctuent sur l'ensemble du réseau et qu'il n'existe pas de signatures métalliques typiques du dépôt de réseau. Une variabilité spatiale des teneurs fut également observée pour les hydrocarbures mais, contrairement aux métaux, il existe une pollution de fond en HAP qualitativement homogène sur l'ensemble du réseau d'assainissement. Cette distribution, caractérisée par la prédominance de phénanthrène, fluoranthène et pyrène témoigne de l'impact des sources pyrolytiques. La seconde partie de ce doctorat a été consacrée à la caractérisation des 3 voies d'introduction de polluants dans le réseau d'assainissement (VIRA) : les ruissellements de toitures, de chaussées et les apports directs (effluents domestiques, de restauration, etc.). La comparaison de la pollution véhiculée par les eaux de toitures avec celle des retombées atmosphériques a montré que les hydrocarbures proviennent exclusivement du compartiment atmosphérique alors que certains métaux lourds (Cu, Pb, Ti et Zn) sont largement émis par les toitures (couvertures et accessoires). La seconde VIRA considérée est le ruissellement de chaussées qui comprend le ruissellement de temps de pluie et le lavage de la voirie. La caractérisation des sédiments extraits de stations de relevage, situées le long d'axes routiers majeurs, a permis d'estimer les niveaux de contamination des ruissellements de chaussées à 80 et 24 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, pour les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, et à 27800, 1630, 770, 790 et 2,7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivement pour le Fe, Zn, Pb, Cu et Cd. Notre étude des eaux de lavage a, quant à elle, souligné l'importance des quantités de micropolluants générées par le lavage quotidien de la voirie. Le bilan massique, réalisé à l'échelle du bassin versant du Marais (Paris, 4^{ème} arrondissement), a permis de constater que, pour la plupart des micropolluants, la contribution des eaux de lavage à la pollution du réseau est supérieure à celle des eaux de toitures. Enfin, la pollution en hydrocarbures associée aux effluents domestiques, de restauration et de garages a été étudiée. A l'échelle du bassin versant du Marais, les flux d'hydrocarbures aliphatiques résolus et non résolus apportés par ces effluents, respectivement estimés à 840 et 1230 $\text{g}\cdot\text{j}^{-1}$, sont largement supérieurs à ceux apportés par les ruissellements de toitures et les eaux de lavage de la voirie et soulignent donc la contribution majeure de ces effluents à la pollution aliphatique du réseau d'assainissement.

Mots Clés : Dépôts, Effluents, HAP, Hydrocarbures, Métaux, Réseau d'assainissement, Ruissellements.

ABSTRACT

The importance of the combined sewer overflow (CSO) pollution and its acute impact on receiving waters have been largely demonstrated. The development of CSO management strategies requires an improved knowledge on the pollutant loads in sewer deposits since many authors have underlined their significant role as source of pollution in CSO discharges. This work has improved the knowledge on the storage of hydrocarbon and metallic pollutants in the Paris combined sewer system. Results have shown that the major part of micropollutants is stored in the gross bed sediment (87 to 98 %), a lesser part in the organic layer (2 to 13 %) and an insignificant part in the biofilm (below 1 %). According to these results, the potential contribution of the biofilm to wet weather pollution can be considered as negligible compared to the organic layer contribution. Hydrocarbon fingerprints have been investigated in each deposit in order to provide information about the contamination origins and the deposit dynamic in sewer system. Thus, aliphatic hydrocarbon distributions are indicative of prominent petroleum inputs in the gross bed sediment (engine oil) and reflect a mixture of biogenic (vegetal) and petroleum inputs in the organic layer and the biofilm. Aromatic hydrocarbon distributions, characterised by the predominance of phenanthrene, pyrene and fluoranthene, suggest an important pyrolytic contamination (road traffic, residential heating, etc.) in all deposits. Finally, the deposit dynamic study has shown that suspended solids, going through the collectors, are the major components of organic layer and biofilm and that the residence times in the combined sewer for both deposits are quite short compared to time for the gross bed sediment. Moreover, results have shown that there is a spatial fluctuation of metallic contents at the whole sewer network scale and that there is no typical metallic fingerprint for sewer deposits. Spatial fluctuation has been also observed for hydrocarbon contents, but, contrary to metals, there is an homogeneous PAH fingerprint at the whole combined sewer scale. This distribution, characterised by the predominance of phenanthrene, pyrene and fluoranthene, highlights the impact of pyrolytic sources. The second part of this work concerns the pollutant loads conveyed by the different introductory source pathways to the sewer i.e. roof runoff, road runoff, including road runoff during rain events and street cleaning, and sewer effluents (domestic waste waters, restaurant effluents, etc.). Results highlight that both metallic and slate roofs do not act as sources of hydrocarbons and metals - exclusively originating from atmospheric depositions - while they act as sources of some heavy metals (Cu, Pb, Ti and Zn). Characterisation of sediments extracted from lift stations, located near the major road ways of Paris, has shown that contamination levels of road runoff are of 80 and 24 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for aliphatic and aromatic hydrocarbons, and of 27800, 1630, 770, 790, 2.7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for Fe, Zn, Pb, Cu and Cd, respectively. Study of street cleaning waters has underlined the great quantities of micropollutants produced by the daily street cleaning. Results have shown that, at the "Le Marais" catchment scale (Paris, 4th district), the contribution of street cleaning waters to the sewer pollution is greater than that for roof runoff. Finally, hydrocarbon pollution from domestic, restaurant and garage effluents has been studied. At the "Le Marais" catchment scale, aliphatic hydrocarbon fluxes conveyed by these effluents, estimated at 840 and 1230 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ for resolved and unresolved compounds respectively, are strongly superior to those conveyed by roof runoff and street cleaning waters. This result underlines the major contribution of sewer effluents to the aliphatic hydrocarbon pollution of sewer network.

Keywords : Combined sewer system, Deposits, Effluent, Hydrocarbons, Metals, PAHs, Runoff.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	3
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	6
I. PRESENTATION DES MICROPOLLUANTS MESURES	10
II. LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT	28
III. TRANSPORT : DE L'ATMOSPHERE AU RESEAU D'ASSAINISSEMENT	41
IV. CONCLUSIONS	52
LES MICROPOLLUANTS DANS LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT	64
I. INTRODUCTION	65
II. ETUDE A L'ECHELLE D'UN BASSIN VERSANT DE PETITE TAILLE	66
ARTICLE 1	
Biofilm in combined sewers: wet weather pollution source and/or dry weather pollution indicator? V. Rocher, S. Azimi, R. Moilleron and G. Chebbo, <i>Water Science and Technology</i> , vol 47 (4), p35-43.	68
ARTICLE 2	
Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the "Le Marais" catchment (Paris, France): stocks, distributions and origins. V. Rocher, S. Azimi, R. Moilleron and G. Chebbo, <i>the Science of the Total Environment</i> , in press.	79
III. ETUDE A L'ECHELLE DU RESEAU D'ASSAINISSEMENT PARISIEN	99
ARTICLE 1	
Hydrocarbon pollution fixed to combined sewer sediment: a case study in Paris. V. Rocher, S. Garnaud, R. Moilleron and G. Chebbo, <i>Chemosphere</i> , vol 54, p795-804.	100
ARTICLE 2	
Pollution métallique associée au dépôt du réseau d'assainissement de la ville de Paris. V. Rocher, S. Azimi, S. Garnaud, R. Moilleron et G. Chebbo, <i>Techniques Sciences et Méthodes</i> , n°10 (octobre 2003).	114
IV. SYNTHESE DES PRINCIPALES CONCLUSIONS	129

LES VOIES D'INTRODUCTION DES MICROPOLLUANTS DANS LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT	131
I. INTRODUCTION	132
II. ETUDE DU COMPARTIMENT ATMOSPHERIQUE	134
ARTICLE	
Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric depositions of an urban area (Paris, France). S. Azimi, V. Rocher, M. Muller, R. Moilleron and D. Thevenot, <i>the Science of the Total Environment</i> , submitted.	136
III. ETUDE DU RUISSELLEMENT DE TOITURES	157
ARTICLE	
Hydrocarbons and metals in atmospheric depositions: comparison with roof runoff. V. Rocher, S. Azimi, J. Gaspéri, L. Beuvin, M. Muller, R. Moilleron and G. Chebbo, <i>Water, Air and Soil Pollution</i> , submitted.	158
IV. ETUDE DU RUISSELLEMENT DE CHAUSSEES	176
IV.1. Etude des sédiments de stations de relevage	176
IV.2. Etude des eaux de lavage de la voirie	177
ARTICLE	
Hydrocarbures et métaux lourds associés aux sédiments de stations de relevage du réseau d'assainissement parisien. V. Rocher, J. Gaspéri, S. Azimi, T. Célaudon, R. Moilleron et G. Chebbo, <i>La Houille Blanche</i> , sous presse.	179
ARTICLE	
Hydrocarbures et métaux associés aux eaux de lavage de la voirie : cas de la ville de Paris. V. Rocher, S. Azimi, R. Moilleron, G. Chebbo, <i>La Revue des Sciences de l'Eau</i> , en préparation.	195
V. ETUDE DES APPORTS DIRECTS	211
VI. SYNTHESE DES PRINCIPALES CONCLUSIONS	218
CONCLUSION GENERALE	222

INTRODUCTION GENERALE

Le rôle des réseaux d'assainissement est d'évacuer les eaux usées et les eaux pluviales des centres urbains. Ces réseaux peuvent être séparatifs (eaux usées et pluviales circulant dans des canalisations séparées) ou unitaires (eaux usées et pluviales circulant dans les mêmes canalisations). Dans les réseaux unitaires (cas de la ville de Paris), les volumes d'effluents transportés par temps de pluie vers les stations d'épuration sont très importants et ne peuvent être totalement traités. Des déversements ont alors lieu dans le milieu naturel (rivières, lacs, mer). Ces déversements, communément appelés Rejets Urbains de Temps de Pluie (RUTP), ont un impact très négatif sur les milieux récepteurs : désoxygénation du milieu due aux apports de matière organique fortement biodégradable, pollution microbologique liée à l'apport d'agents pathogènes et pollution chimique par les micropolluants organiques, tels que les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, et les micropolluants minéraux tels que les métaux lourds.

Depuis 1970, de nombreuses études consacrées à la pollution de temps de pluie ont souligné l'importance de la contribution des dépôts, accumulés dans le réseau d'assainissement par temps sec, à la pollution des RUTP (Bachoc *et al.*, 1993 ; Chebbo, 1992 ; Gromaire, 1998 ; Krejci *et al.*, 1987). Les récents travaux menés sur le bassin versant du Marais (Paris, 4^{ème} arrondissement) ont même montré que la pollution des RUTP provient en grande partie de l'érosion de la couche organique située à l'interface entre la colonne d'eau et un dépôt plus minéral (Ahyerre, 1999 ; Gromaire, 1998 ; Oms, 2003).

Ce doctorat, effectué au Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement (CEREVE) sous la direction de Régis Moilleron et Ghassan Chebbo, s'inscrit dans la continuité du programme de recherche : « Génération et transport de la pollution des rejets urbains par temps de pluie en réseau d'assainissement » (1995-2000).

Ce doctorat vise tout d'abord à améliorer les connaissances sur la pollution en hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) et métaux stockée dans les dépôts de réseau d'assainissement. En effet, les travaux de recherche, menés ces dernières années, s'étant focalisés sur le transfert et le stockage de la matière organique au sein des systèmes d'assainissement (mesure des matières en suspension, des matières volatiles solides, de la demande chimique en oxygène, etc.), les informations sur les micropolluants organiques et minéraux sont limitées. Une meilleure connaissance des modes de stockage des micropolluants au sein du réseau d'assainissement devrait permettre une meilleure compréhension de l'origine de la pollution des RUTP. De plus, la constitution d'une base de données sur la pollution associée aux dépôts de réseau est susceptible d'intéresser les municipalités. En effet, le curage régulier des collecteurs effectué dans le but d'éviter une accumulation excessive de dépôts génère de

-
- 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.
- Bachoc A., Laplace D. et Dartus D. (1993). Build-up and erosion of sediment deposits in combined sewer network. 6th international conference on **Urban Storm Drainage**, sept 1993, Niagara Falls.
- Chebbo G. (1992). Solides des rejets pluviaux urbains. Caractérisation et traitabilité. **Thèse de doctorat**, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 413 p.
- Gromaire M.C. (1998). La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : origines et caractéristiques. **Thèse de doctorat**, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 507 p.
- Krejci V., Dauber L., Novak B. et Gujer W. (1987). Contribution of different sources to pollutant loads in combined sewers. 4th international conference on **Urban Storm Drainage**, sept 1987, Lausanne.
- Oms C. (2003). Localisation, nature et dynamique de l'interface eau-sédiment en réseau d'assainissement unitaire. **Thèse de doctorat**, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 186 p.

grandes quantités de sédiments (8260 tonnes extraites en 2002 à Paris). La gestion optimale de ces sédiments suppose que le gestionnaire dispose de données précises sur leur degré de contamination à l'échelle du réseau d'assainissement.

La seconde partie de ce doctorat est consacrée à l'étude des Voies d'Introduction des hydrocarbures et métaux dans le Réseau d'Assainissement (VIRA). L'objectif est d'apporter des informations sur les 3 modes d'introduction des hydrocarbures et des métaux dans le réseau d'assainissement : le ruissellement de toitures, le ruissellement de chaussées (ruissellement de temps de pluie et lavage de la voirie) et les apports directs au réseau (effluents domestiques, de restauration, etc.). La compréhension des mécanismes d'introduction des micropolluants dans le réseau est une étape vers la maîtrise des RUTP. En effet, la politique de maîtrise des RUTP actuellement mise en place sur l'agglomération parisienne consiste à compléter la gestion dite en aval (bassins de rétention, etc.) par une gestion dite préventive exercée plus en amont. Ce type de gestion nécessite que l'on connaisse précisément les mécanismes d'introduction de la pollution dans le réseau.

Ce mémoire s'articule en 3 parties.

- 1) La première partie est une **synthèse bibliographique** qui présente les micropolluants mesurés dans ce travail (propriétés physico-chimiques, sources, toxicité, etc.) et fait un état de l'art des connaissances sur la pollution dans le réseau d'assainissement et sur le transport de la pollution depuis l'atmosphère jusqu'au réseau.
- 2) La seconde partie intitulée : « **Les micropolluants dans le réseau d'assainissement** » présente les résultats obtenus dans le cadre des expérimentations menées dans le système d'assainissement parisien. Cette partie comprend 2 chapitres :

➤ Les résultats de l'étude entreprise à l'échelle d'un bassin versant de petite taille (bassin versant du Marais, 42 ha) sont tout d'abord présentés dans les 2 articles suivants :

Biofilm in combined sewers: wet weather pollution source and/or dry weather pollution indicator? V. Rocher, S. Azimi, R. Moilleron and G. Chebbo, **Water Science and Technology**, vol 47 (4), p35-43.

Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the "Le Marais" catchment (Paris, France): stocks, distributions and origins. V. Rocher, S. Azimi, R. Moilleron and G. Chebbo, **the Science of the Total Environment**, in press.

➤ Dans un second temps, les résultats de notre étude de la pollution en micropolluants des dépôts sur l'ensemble du réseau d'assainissement parisien sont présentés dans les 2 articles ci-dessous :

Hydrocarbon pollution fixed to combined sewer sediment: a case study in Paris. V. Rocher, S. Garnaud, R. Moilleron and G. Chebbo, **Chemosphere**, vol 54, p795-804.

Pollution métallique associée au dépôt du réseau d'assainissement de la ville de Paris. V. Rocher, S. Azimi, S. Garnaud, R. Moilleron et G. Chebbo, **Techniques Sciences et Méthodes**, n°10 (octobre 2003).

3) La troisième partie intitulée : « **Les voies d'introduction des micropolluants dans le réseau d'assainissement** » est divisée en 4 chapitres :

➤ Le premier chapitre comprend un article qui présente les principales conclusions de l'étude des retombées atmosphériques :

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

➤ Le second chapitre est consacré à l'étude de la pollution en hydrocarbures et métaux pénétrant dans le réseau d'assainissement via les ruissellements de toitures :

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

➤ Le troisième chapitre présente les résultats obtenus lors de nos études des ruissellements de chaussées (ruissellement de temps de pluie et lavage de la voirie)

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

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

➤ Le dernier chapitre traite de la pollution en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques apportée au réseau d'assainissement par les apports directs.

A la fin des parties 2 et 3, figure une synthèse des principales conclusions tirées des différentes expérimentations.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

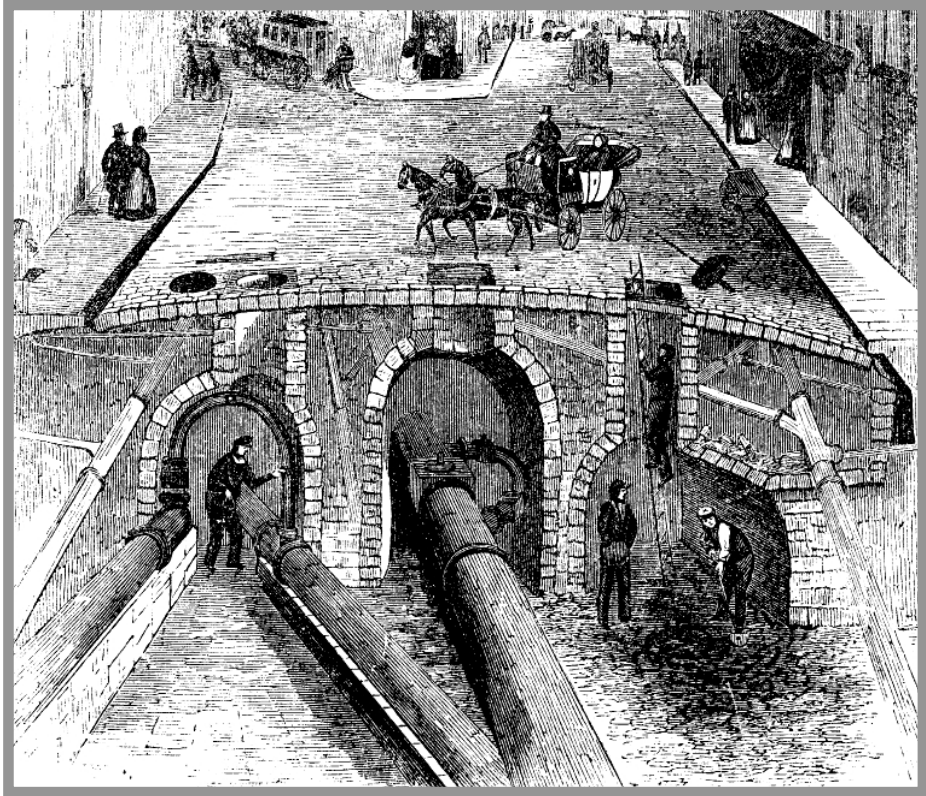


Illustration des égouts de Paris (1854)

SOMMAIRE

I	PRESENTATION DES MICROPOLLUANTS MESURES	10
I.1	<i>Les hydrocarbures</i>	10
I.1.1	Généralités	10
I.1.1.1	Les hydrocarbures aromatiques polycycliques	10
I.1.1.2	Les hydrocarbures aliphatiques.....	11
I.1.1.3	Les marqueurs bio-géochimiques	11
I.1.2	Dégradation des hydrocarbures	12
I.1.2.1	Cas des HAP	12
I.1.2.2	Cas des <i>n</i> -alcanes	12
I.1.3	Toxicité des hydrocarbures.....	13
I.1.4	Principales sources émettrices d'hydrocarbures.....	14
I.1.5	Les outils d'identification des sources.....	14
I.1.5.1	Les HAP : outils indicateurs de sources	14
➤	Les composés caractéristiques	14
➤	Les ratios caractéristiques	16
➤	Répartition globale des HAP.....	18
I.1.5.2	Les hydrocarbures aliphatiques : outils indicateurs de sources	19
➤	La distribution du chromatogramme	19
➤	Quantification des pics non résolus.....	20
I.2	<i>Les éléments métalliques</i>	21
I.2.1	Généralités	21
I.2.2	Toxicité des éléments métalliques.....	22
I.2.3	Principales sources émettrices	23
I.2.3.1	Les sources naturelles	23
➤	Altération chimique et érosion mécanique de surface.....	23
➤	Phénomènes physiques naturels	24
I.2.3.2	Les sources anthropiques	24
I.2.4	Les outils d'identification des sources.....	24
I.2.4.1	Les isotopes.....	24
I.2.4.2	Les facteurs d'enrichissement.....	25
I.2.4.3	Les ratios caractéristiques	25
➤	Le ratio Cu/Sb	26
➤	Le ratio Fe/Al	26
➤	Le ratio K/Na.....	27
II	LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT	28
II.1	<i>Les dépôts dans le réseau</i>	28
II.1.1	La classification de Crabtree	28
II.1.2	La couche organique.....	28
II.1.2.1	Caractérisation de l'interface eau-sédiment.....	28
II.1.2.2	Nature de l'interface eau-sédiment	30
II.1.2.3	Les micropolluants dans la couche organique	30
II.1.3	Le dépôt grossier	31
II.1.3.1	Nature du dépôt grossier	31
II.1.3.2	Micropolluants dans le dépôt grossier	31
II.1.4	Le biofilm	32
II.1.4.1	Eléments Constitutifs d'un biofilm	32
II.1.4.2	Propriétés physiques et chimiques des biofilms	33
➤	Le tapis microbien.....	33

➤ Les exopolymères saccharidiques	33
II.1.4.3 Les biofilms dans le réseau d'assainissement.....	34
➤ Le réseau : un milieu propice aux biofilms	34
➤ Formation et croissance des biofilms	35
II.1.4.4 Assimilation des micropolluants par les biofilms.....	36
➤ Assimilation des hydrocarbures	36
➤ Assimilation des métaux	37
II.1.4.5 Intérêt de l'étude des biofilms	38
➤ Les biofilms : un système polluo-indicateur	38
➤ Contribution des biofilms à la pollution de temps de pluie.....	38
II.2 <i>La colonne d'eau usée</i>	39
II.2.1 Nature des eaux usées.....	39
II.2.2 Micropolluants associés aux eaux usées.....	39
II.2.2.1 Les hydrocarbures dans les eaux usées.....	39
II.2.2.2 Les métaux lourds dans les eaux usées.....	40
III TRANSPORT : DE L'ATMOSPHERE AU RESEAU D'ASSAINISSEMENT.....	41
III.1 <i>Le compartiment atmosphérique</i>	41
III.1.1 Importance environnementale des retombées atmosphériques	41
III.1.2 Evaluation des retombées atmosphériques en milieu urbain.....	42
III.1.2.1 Flux d'hydrocarbures	42
III.1.2.2 Flux métalliques.....	43
III.2 <i>Les ruissellements urbains</i>	45
III.2.1 Les ruissellements de chaussées	45
III.2.1.1 Le lessivage de temps de pluie.....	45
➤ Concentration en micropolluants	45
➤ Distribution des hydrocarbures	47
III.2.1.2 Les eaux de lavage de la voirie	49
➤ Présentation des activités de lavage	49
➤ Micropolluants dans les eaux de lavage de voirie.....	50
III.2.2 Les ruissellements de toitures.....	50
IV CONCLUSIONS.....	52
BIBLIOGRAPHIE	53

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : dérivé substitué du Naphtalène	10
Figure 2 : structure des composés isoprénoïques, pristane et phytane (1 et 2), du squelette des hopanes (3) et de l'isoprène (4)	11
Figure 3 : 16 HAP de la liste prioritaire de l'US-EPA	13
Figure 4 : exemple d'application du double ratio P/A = fn (Fluo/Pyr) (Budzinski <i>et al.</i> , 1997)	17
Figure 5 : zones du <i>n</i> -alcane majoritaire pour divers types de sources	19
Figure 6 : illustration de l'UCM.....	21
Figure 7 : table périodique des éléments	22
Figure 8 : distinction des différentes sources de Pb fondée sur les ratios isotopiques (Chiaradia et Cupelin, 2000 ; Chow <i>et al.</i> , 1975 ; Maneux <i>et al.</i> , 2000).....	25
Figure 9 : valeurs des ratios Cu/Sb calculées à partir des résultats de travaux effectués en bordure de route ou dans des tunnels routiers.....	26
Figure 10 : types de dépôts selon la classification de Crabtree (1989) (Photographie prise dans le collecteur St Gilles, Paris (Oms, 2003))	28
Figure 11 : boîte d'observation utilisée par Ahyerre (1999) sur le bassin versant du Marais..	29
Figure 12 : système d'observation utilisé par Oms (2003) sur le bassin versant du Marais	29
Figure 13: représentation graphique (a) et photographie au MEB (b) de <i>Sphaerotilus Natans</i>	33
Figure 14 : relation entre l'assimilation en O ₂ du biofilm et la concentration en glucose de l'effluent (Cao et Alaerts, 1995).....	34
Figure 15 : biofilms (collecteur St Gilles du réseau d'assainissement du Marais, Paris) présentant une structure très cohésive (a) et une structure beaucoup plus lâche (b)	34
Figure 16 : étapes de formation du biofilm (http://www.personal.psu.edu/faculty/j/e/jel5/biofilms).....	35
Figure 17 : évolution du débit d'eau usée à l'exutoire du bassin versant du Marais à Paris au cours de la journée (Garnaud, 1999).....	39
Figure 18 : transport des micropolluants en milieu urbain.....	41
Figure 19 : lavage de la voirie (a) au jet d'eau sous pression et (b) par aspiration mécanique (13 ^{ème} arrondissement de Paris)	49

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : informations apportées par les HAP caractéristiques	16
Tableau 2 : principaux ratios simples de HAP	17
Tableau 3 : principaux ratios impliquant les composés parents et substitués	18
Tableau 4 : comparaison des toxicités de métaux (normes françaises pour l'eau potable distribuée - décret 95-363 du 5 avril 1995 et 89-3 du 3 juin 1989)	23
Tableau 5 : valeurs du ratio Fe/Al obtenues pour différents échantillons de sol.....	26
Tableau 6 : valeurs du ratio K/Na obtenues pour différents types d'échantillons.....	27
Tableau 7 : caractéristiques de l'interface eau-sédiment dans les différents réseaux d'assainissement européens	30
Tableau 8 : teneurs en hydrocarbures (n=3) et métaux (n=6) mesurées dans la couche organique prélevée dans le réseau d'assainissement du quartier du Marais (1994-2001).31	
Tableau 9 : caractéristiques du dépôt grossier dans différents réseaux d'assainissement européens	31
Tableau 10 : teneurs en hydrocarbures (n=11) et métaux (n=11) mesurées sur les sédiments prélevés par le biais de carottes cryogéniques réalisées sur la hauteur du dépôt accumulé (Paris, quartier du « Marais »)	32
Tableau 11 : teneurs en métaux (mg.g ⁻¹) dans le dépôt grossier rapportées dans d'autres études	32
Tableau 12 : hydrocarbures aliphatiques et aromatiques mesurés dans les fractions dissoute et particulaire des eaux usées de temps sec prélevées à l'exutoire du bassin versant du Marais (Paris).....	39
Tableau 13 : métaux lourds (µg.l ⁻¹) mesurés dans les eaux usées prélevées dans les réseaux d'assainissement de différentes communes	40
Tableau 14 : flux de dépositions atmosphériques (µg.m ⁻² .an ⁻¹) en HAP en zones plus ou moins urbanées	42
Tableau 15 : flux atmosphériques d'éléments métalliques (µg.m ⁻² .an ⁻¹) mesurés en zones plus ou moins urbanisées.....	44
Tableau 16 : synthèse des concentrations en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques mesurées dans les eaux de ruissellement de chaussées.....	45
Tableau 17 : synthèse des concentrations en métaux lourds (µg.l ⁻¹) mesurées dans les eaux de ruissellement de chaussées.....	46
Tableau 18 : synthèse des valeurs des principaux ratios calculés à partir des distributions en hydrocarbures aliphatiques observées dans les eaux de ruissellement de chaussées.....	47
Tableau 19 : synthèse des valeurs des principaux ratios calculés à partir des distributions en HAP observées dans les eaux de ruissellement de chaussées.....	48
Tableau 20 : concentrations métalliques totales (µg.l ⁻¹) et teneurs en HAP (µg.g ⁻¹) mesurées dans les eaux de ruissellement de lavage de la voirie dans le quartier du Marais	50
Tableau 21 : concentrations en hydrocarbures et métaux mesurées dans les eaux de ruissellement de toitures en France, en Allemagne et au Japon	50

I PRESENTATION DES MICROPOLLUANTS MESURES

I.1 Les hydrocarbures

I.1.1 Généralités

Les micropolluants organiques (hydrocarbures, chlorofluorocarbones, biphenylpolychlorés, dioxines, furannes) ainsi que les produits phytosanitaires (fongicides, herbicides, insecticides) sont omniprésents dans la biosphère. Parmi ces micropolluants, figure le groupe des hydrocarbures qui se subdivise en deux sous-catégories : les hydrocarbures aliphatiques et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les hydrocarbures de chacune de ces deux catégories ont des propriétés physico-chimiques différentes et proviennent généralement de sources distinctes.

I.1.1.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Ce sont des molécules principalement formées par la condensation de cycles benzéniques. Cette condensation peut être linéaire (ex : anthracène) ou bien angulaire (ex : 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 kata-annelés et péri-condensés qui correspondent respectivement aux molécules dont le carbone tertiaire est engagé dans une liaison entre deux cycles (ex : anthracène) et dans une liaison entre trois cycles (ex : pyrène) (Bjorseth et Becher, 1986). Cependant, bien que la plupart des molécules soient formées par 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.mole⁻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) considère 3 classes : les HAP de petit, moyen et haut poids moléculaires correspondant aux composés ayant respectivement de 2 à 3, 4 et de 5 à 7 cycles.

A chaque HAP est associé un certain nombre de molécules dérivées qui se différencient par la présence de radicaux alkylés (méthyl, éthyl, etc.) (Figure 1).

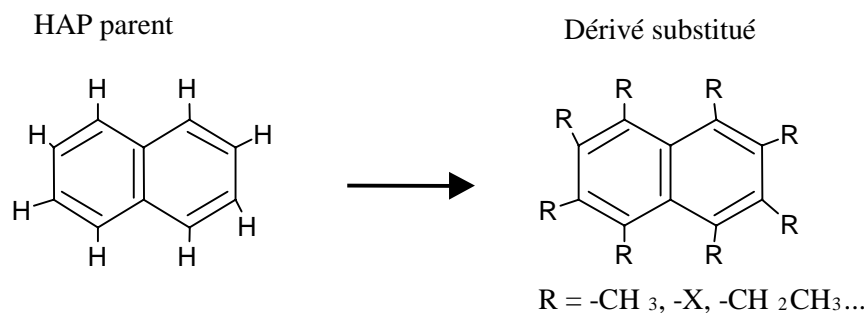


Figure 1 : dérivé substitué du Naphtalène

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.1.1.2 Les hydrocarbures aliphatiques

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} , avec $8 < n < 33$). 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.1.1.3 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 2, (1) et (2)).

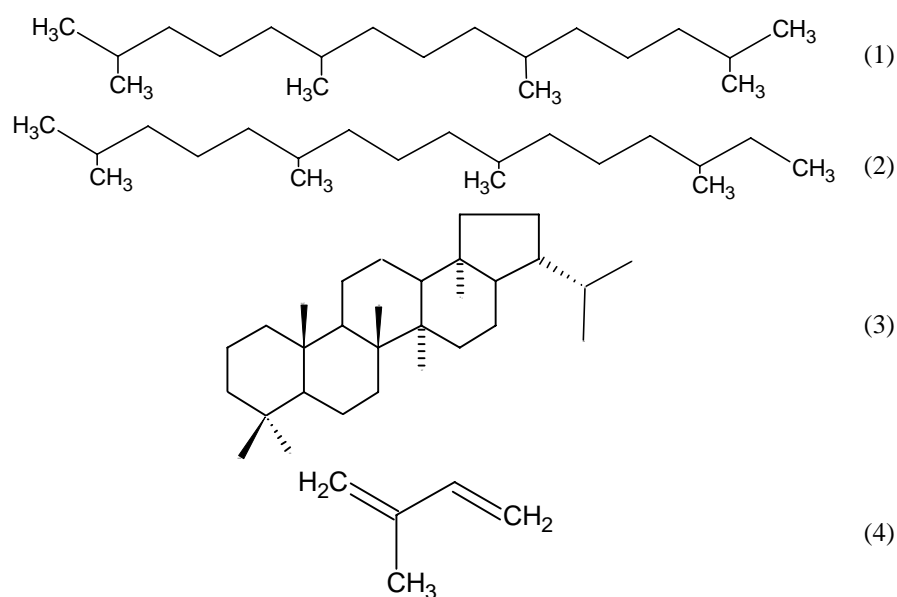


Figure 2 : structure des composés isoprénoïques, pristane et phytane (1 et 2), du squelette des hopanes (3) et de l'isoprène (4)

Les hopanoïdes sont constitués d'un squelette pentacyclique très stable permettant l'emploi de ces molécules comme marqueurs (Figure 2, (3)). Dans la famille des hopanoïdes, nous distinguons toutes sortes de groupes fonctionnels : les alcane, les alcools, les acide, les aldéhyde, les cétones etc. (Rodier, 1999). Parmi les alcane hopaniques, les principaux mesurés sont, selon la littérature, le C29, C30 $\alpha\beta$ hopane ($17\alpha(H)$, $21(\beta)$ -30-norhopane) ($17\alpha(H)$, $21(\beta)$ hopane), le Ts ($18\alpha(H)$, $21\beta(H)$ 22, 29, 30 trisnorhopane), le Tm ($17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ 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, aldéhyde, cétones et acide. Tous les composés terpéniques se présentent structurellement comme des polymères de l'isoprène (Figure 2, (4)).

I.1.2 Dégradation des hydrocarbures

I.1.2.1 Cas des HAP

Les HAP, bien que dotés d'une résistance supérieure à celle des composés aliphatiques, subissent le phénomène de dégradation lorsqu'ils sont émis dans l'environnement. L'ampleur de ce phénomène dépend des conditions de milieu mais aussi des propriétés intrinsèques des composés. Ainsi, 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 du processus de dégradation fut à l'origine de nombreux 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 dégradation. Par conséquent, au sein d'un échantillon fortement dégradé, on notera une augmentation relative des composés de haut poids moléculaire. Wang *et al.* (1997, 1999) et 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 biphényle, l'acénaphthène ou l'acénaphthylène. 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 leurs poids moléculaires. 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 » et au sein de laquelle $C_0 < C_1 < C_2 < C_3$ etc. (Bence et Burns, 1995 ; Wang *et al.*, 1997 ; Wang *et al.*, 1999).

I.1.2.2 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 un grand nombre de conditions (notamment climatiques) et de processus naturels. 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 de faible poids moléculaire sont altérés. Par contre, si celle-ci est forte on peut aboutir à une disparition totale des *n*-alcanes et même des isoprénoïdes (Wang *et al.*, 1999).

I.1.3 Toxicité des hydrocarbures

L'intérêt porté aux HAP est lié à la toxicité de certaines molécules auxquelles l'homme est susceptible d'être exposé via l'air, l'eau et les aliments. Les HAP étant solubles dans les tissus gras, ils pourront être adsorbés par les tissus organiques tels que les poumons, l'intestin ou même demeurer au niveau de la peau. La toxicité dépend très fortement de la molécule et de la dose considérée (Aboukassim et Simoneit, 1995). Certaines molécules telles que le dibenzo[ah]Anthracène (DahA), le benzo[a]Pyrène (BaP), l'indéno[1,2,3-cd]pyrène (IP) et le benzo[a]Anthracène (BaA) sont particulièrement toxiques et ont des effets cancérigènes et mutagènes. Devant l'impossibilité de mesurer l'ensemble des HAP, l'Agence pour la Protection de l'Environnement Américaine (Environmental Protection Agency, US-EPA) a établi une liste de 16 HAPs regroupant les polluants prioritaires (Figure 3).

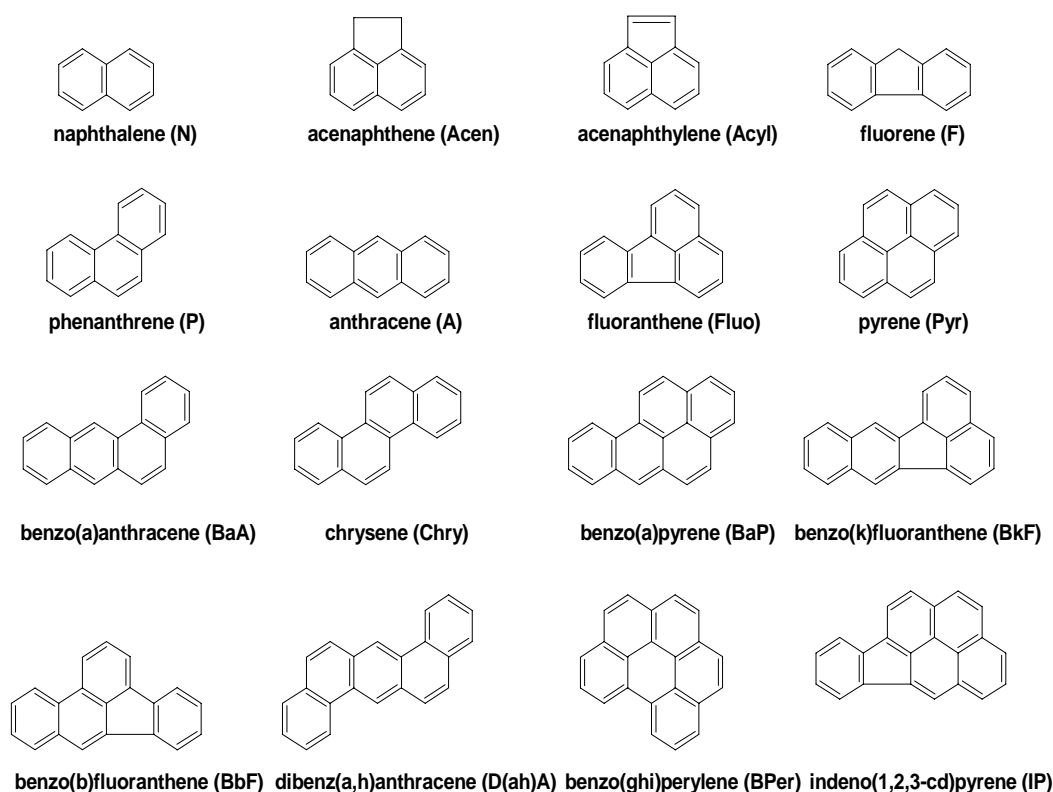


Figure 3 : 16 HAP de la liste prioritaire de l'US-EPA

Afin de déterminer le potentiel cancérigène d'un mélange d'HAP, des chercheurs ont mis en place un système fondé sur des coefficients de toxicité (« Toxic Equivalency Factor » : TEF). Le principe est que, pour un échantillon donné, on applique à chacune des concentrations de HAP présents un coefficient dont la valeur est censée représenter sa toxicité. Les coefficients varient de manière très importante d'un composé à l'autre. Ainsi par exemple le phénanthrène, très peu toxique, se voit affecter un coefficient de 0,001 alors que DahA qui fait partie des composés les plus toxiques a un coefficient de 5 (Fromme *et al.*, 1998). Cependant, dans le cas des hydrocarbures, cette approche ne donne pas entière satisfaction. Cela est, en partie, lié au fait que les données toxicologiques sont, pour la majorité des HAP, limitées. Et, de ce fait, il devient délicat d'effectuer une évaluation valide du risque (Fromme *et al.*, 1998).

La toxicité des hydrocarbures aliphatiques est moindre que celle des HAP. Cependant, l'inhalation de *n*-alcane de C5 à C8 est susceptible de provoquer une dépression du système

nerveux central et une exposition au *n*-hexane et cyclohexane peut provoquer une perte de myéline ou une dégénérescence des axones. Outre cet impact sanitaire, les composés aliphatiques sont connus pour leurs impacts environnementaux. Ainsi, les films huileux et quelquefois colorés qui se forment à la surface de l'eau diminuent fortement la capacité de ré-oxygénation de l'eau et perturbent les échanges eau-atmosphère. Ces mêmes films huileux peuvent, en enrobant les flocculats, gêner les opérations de coagulation et de filtration dans les stations d'épuration.

I.1.4 Principales sources émettrices d'hydrocarbures

Les hydrocarbures sont émis dans l'environnement par des processus naturels ou anthropiques. Il apparaît que les hydrocarbures d'origine anthropique prennent progressivement le pas sur ceux d'origine naturelle. Cette évolution a été mise en évidence grâce à la réalisation de carottes tout autour du globe. Ce phénomène est logiquement accentué aux endroits où l'industrialisation et l'urbanisation sont le plus développées.

Les processus naturels de génération des hydrocarbures sont divers. Parmi eux, les feux de forêt et de prairie sont considérés comme les plus importants. Mais, il existe d'autres processus tels que les éruptions volcaniques, l'érosion des roches, les fuites de réservoirs naturels ainsi que la production d'hydrocarbures par les végétaux supérieurs (cires) ou par les algues. La contribution de cette dernière semble, au regard de la littérature, importante. La production de ces végétaux est marquée par la prédominance des *n*-alcanes.

Deux sources anthropiques sont généralement distinguées : d'une part les sources pétrolières, correspondant à une pétrogénèse 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.*, 1998 ; Fraser *et al.*, 1997) 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, 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 (Aboukassim et Simoneit, 1995).

I.1.5 Les outils d'identification des sources

I.1.5.1 Les HAP : outils indicateurs de sources

➤ Les composés caractéristiques

Notre objectif est ici de mettre en exergue la spécificité de composés à une source particulière ou à un type de source. Certaines molécules, peu répandues, pouvant être considérées comme l'apanage de sources identifiées, nous renseignent précisément sur la provenance des hydrocarbures. Cependant, la plupart des composés ne permettent pas une identification aussi fine de la source. Trois catégories de sources sont donc fréquemment considérées par les auteurs : les sources biologiques, pétrolières et pyrolytiques. Au sein de ce paragraphe, nous étudierons l'information apportée par la présence du pérylène (Per), du chrysène (Chry), du coronène (Cor), du fluoranthène (Fluo), du pyrène (Pyr) et du benzo[*a*]anthracène (BaA).

Cette liste n'est pas exhaustive, mais il semble, au regard de la littérature, que ces molécules soient les plus intéressantes.

Pérylène. Son origine est très controversée. Cela est dû à la diversité de ces sources qui peuvent être terrestres, marines, aquatiques et, dans certains cas, anthropiques (Colombo *et al.*, 1989). Cependant, selon Budzinski *et al.* (1997), le pérylène, contrairement à la plupart des HAP, semble provenir majoritairement de sources biologiques. Venkatesan *et al.* (1988) adhère à cette thèse et va même plus loin en définissant les zones aquatiques à production biologique importante (lac, estuaire) comme des environnements très favorables à la formation et la préservation du perylène.

Chrysène. Ce composé est caractéristique de la contamination par les sources pyrolytiques. En effet, les échantillons contaminés par des hydrocarbures émanant de processus de combustion présentent une abondance en chrysène, alors que ceux contaminés par des hydrocarbures autres (pétroliers + biologiques) ont une concentration en chrysène moindre. (Zeng et Vista, 1997). Les auteurs adhèrent unanimement à cette thèse. Toutefois, leurs avis divergent lorsqu'il s'agit de déterminer plus précisément la nature de la source pyrolytique. Ainsi, Dorr *et al.* (1996) considère le chrysène comme un indicateur des émissions par le chauffage individuel, tandis que Yang *et al.* (1998) a défini, de manière plus générale, ce composé comme un indicateur des émissions des incinérateurs de déchets et des véhicules à essence. Par ailleurs, certains auteurs se basent sur les quantités de chrysène pour déterminer précisément la nature des sources pétrolières. Ainsi, Bence et Burns (1995) distinguent, par ce biais, les huiles lourdes des produits dérivés plus raffinés tel que le diesel. Ils ont, en effet, constaté que la concentration en chrysène était très faible, voir nulle, pour les échantillons de diesel alors que l'huile brute présentait une concentration plus importante (bien que celle-ci soit relativement faible par rapport aux concentrations d'autres HAP).

Coronène. Ce composé, bien que peu répandu, est susceptible jouer le rôle de traceur des émissions liées au trafic automobile (Dorr *et al.*, 1996 ; Fromme *et al.*, 1998). Les travaux entrepris par Khallili *et al.* (1995) confirment cette hypothèse. L'étude de la composition chimique de sources majeures d'un milieu urbain (métropole de Chicago) a montré que le coronène ne faisait pas partie des HAP les plus concentrés dans les échantillons de trafic automobile, et cela, quel que soit le type de véhicules (diesel, essence). Par contre, seuls les échantillons issus du trafic automobile comportaient des traces de ce composé. Les résultats, exprimés en pourcentage massique par rapport à la somme des 20 HAP mesurés (16 HAP de l'EPA, triphénylène, cyclopenta [*cd*] pyrène, benzo[*e*]pyrène, coronène), étaient de l'ordre de 0,1 % pour les émissions de diesel (moteur froid) et d'essence, et de 0,2 % pour les émissions de diesel (moteur chaud).

Fluoranthène et pyrène. Leur présence semble être révélatrice d'une origine pyrolytique (Colombo *et al.*, 1989 ; Wang *et al.*, 1999 ; Zeng et Vista, 1997). Même si par ailleurs leur importance relative (ratio Fluo/Pyr) est un outil communément utilisé afin de distinguer les sources pétrolières des sources pyrolytiques. Certains auteurs vont même au-delà de cette simple distinction entre les deux types de sources et préconisent l'emploi du fluoranthène comme indicateur de la combustion liée aux sources mobiles (véhicules diesel ou essence) (Dorr *et al.*, 1996 ; Yang *et al.*, 1998).

Benzo[*a*]anthracène. Il est normalement abondant dans les échantillons contenant des HAP provenant de phénomènes de combustion. Une faible concentration de ce composé indique, en revanche, une origine pétrolière (Zeng et Vista, 1997). Cette propriété est utilisée par de nombreux auteurs afin de caractériser des échantillons de source inconnue. Ainsi, par

exemple, Fromme *et al.* (1998) met en évidence l'impact des émissions liées au trafic grâce à ce composé.

Tableau récapitulatif

Tableau 1 : informations apportées par les HAP caractéristiques

Composés	Conclusions		
	Biologique	Pétrolière	Pyrolytique
Pérylène	+		+
Chrysène			++
Coronène			++
Fluoranthène			++
Pyrène			++
Benzo[a]anthracène			++

+: littérature non unanime

++ : littérature unanime

➤ Les ratios caractéristiques

Des outils plus élaborés que la simple identification de composés caractéristiques ont été établis. Il s'agit principalement de rapports entre composés caractéristiques et entre composés parents et substitués. Afin de diminuer l'incertitude liée à l'emploi de ces ratios, des combinaisons de rapports ont même été conçues.

Ratios de composés caractéristiques. Le rapport impliquant le phénanthrène (P) et l'anthracène (A) fait partie de ceux qui ont été définis afin de différencier les sources pétrolières des sources pyrolytiques (Wang *et al.*, 1999). Le principe est que la valeur du rapport P/A dépend de la température de formation des composés. Pour des températures élevées, typiques des processus de combustion, le rapport 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 son étude sur les sédiments marins, a défini deux classes. La première d'entre elles correspond aux entrées pétrolières et est caractérisée par un $P/A > 10$. La seconde correspond aux origines pyrolytiques et est caractérisée par un $P/A < 10$. Le ratio Fluo/Pyr semble, au regard de la littérature, pouvoir être aussi utilisé pour la distinction entre les origines pyrolytiques et pétrolières. Une valeur inférieure à l'unité étant le témoin d'une origine pétrolière tandis qu'une valeur supérieure à 1 serait la conséquence d'une contamination pyrolytique (Budzinski *et al.*, 1997 ; Wang *et al.*, 1999). Les résultats obtenus par Colombo *et al.* (1989), lors de ces travaux sur les sédiments contaminés, convergent vers cette interprétation puisque, pour les échantillons essentiellement contaminés par des sources pétrolières, il obtient des valeurs comprises entre 0,8 et 0,9. Cependant, l'adhésion à cette thèse n'est pas unanime. Certains auteurs vont même à l'encontre de cette théorie et supposent que les valeurs de Fluo/Pyr sont plus importantes pour les échantillons pétroliers que pour les échantillons pyrolytiques (Zeng et Vista, 1997). Enfin, la différenciation entre les échantillons pétroliers et pyrolytiques peut se faire par le biais de l'indice BaA/Chry. Ce rapport est plus faible pour des échantillons d'origine pétrolière que pour ceux d'origine pyrolytique (Zeng et Vista, 1997). Cette caractéristique fut aussi constatée par Colombo *et al.* (1989) qui remarqua que cet indice augmentait avec la diminution de la contribution des sources pétrolières (éloignement de la source).

Dans le but d'éviter les interprétations erronées, des combinaisons entre indices ont été définies. Ces combinaisons peuvent éventuellement être représentées sous la forme de repères

orthonormés où à chacun des deux axes correspond un indice. Outre l'augmentation de la fiabilité, cette méthode peut éventuellement permettre la détermination d'ensembles de points correspondant aux échantillons provenant de sources similaires (Figure 4). Ainsi, le rapport P/A a pu être combiné avec le ratio Fluo/Pyr. Dans ce cas, il a été estimé que l'origine pyrolytique est incontestablement mise en évidence lorsque $P/A < 10$ et $Fluo/Pyr > 1$.

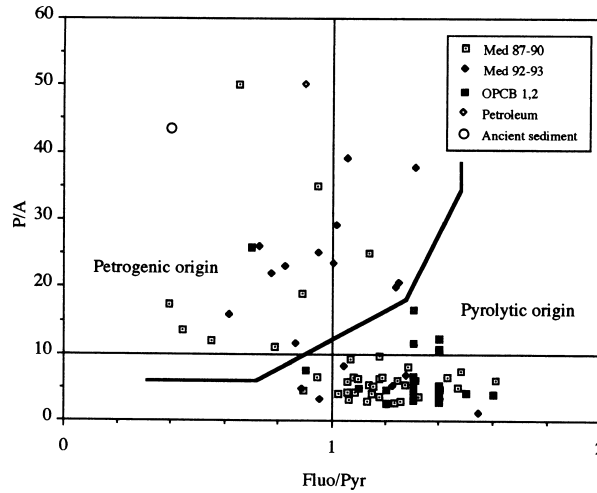


Figure 4 : exemple d'application du double ratio $P/A = \text{fn}(Fluo/Pyr)$ (Budzinski *et al.*, 1997)

Tableau récapitulatif

Tableau 2 : principaux ratios simples de HAP

	Formules	Conclusions	
		Pétrolière	Pyrolytique
Ratios simples	P/A	Elevé, ou >10	Faible (4 à 10), ou <10
	B(a)A/Chry	Faible	Plus élevé
	Fluo/Pyr	Faible (<1)	Elevé (>1)

Ratios entre composés parents et substitués. Depuis plus de 10 ans, de multiples approches consistant à utiliser la distribution des homologues substitués comme indicateurs de sources ont été élaborées. Ces approches sont fondées sur le principe de base simple selon lequel l'abondance relative des parents et des homologues substitués dépend de la température de formation des composés. Ainsi, les HAP générés à des températures faibles sont majoritairement substitués, tandis que ceux générés à des températures plus fortes (processus de combustion, pyrolyse) sont majoritairement non substitués (Bence et Burns, 1995 ; Boehm *et al.*, 1997 ; Garrigues *et al.*, 1995). A partir de ces caractéristiques, des rapports reliant les composés parents aux substitués ont été établis. Les rapports sont de deux types. Ils peuvent être globaux, c'est-à-dire constitués par un ensemble d'HAP, ou bien particuliers, c'est-à-dire considérant un composé défini. Pour ce dernier cas, ce sont essentiellement les composés tricycliques qui sont utilisés (Budzinski *et al.*, 1997).

En se référant au principe énoncé précédemment, des rapports globaux tel que celui-ci ont été définis (Zeng et Vista, 1997) : AHD (Alkyl Homologue Distribution) / PCD (Parent Compound Distribution). La valeur obtenue pour un tel rapport permet de faire la distinction entre deux classes prédéfinies de sources : la première, caractérisée par un rapport AHD/PCD

important, correspond à des HAP pétroliers et la seconde, caractérisée par un rapport AHD/PCD plus faible, correspond à des HAP pyrolytiques.

La distinction entre les deux types de sources peut être réalisée grâce à un certain nombre d'indices particuliers. Le phénanthrène constitue un outil très efficace pour la discrimination entre les deux types de sources. Budzinski *et al.* (1997) préconise l'utilisation de deux rapports : $\Sigma P_{sub} / P$ et $4,5 \text{ Méthylène } P / \Sigma P_{sub}$. Ces deux rapports peuvent être combinés pour optimiser la discrimination. Pour les rapports $\Sigma P_{sub} / P$ ou $P_{méthylé} / P$, le principe appliqué aux rapports globaux, selon lequel la combustion est à l'origine d'une grande quantité de composés parents, est vérifié. Une valeur faible de cet indice signifie que les HAP proviennent d'un processus de combustion. Budzinski *et al.* (1997) estime que cette interprétation peut être faite pour les valeurs inférieures à l'unité. Inversement, un rapport élevé permet d'exclure la combustion comme origine probable (Zeng et Vista, 1997). Certains auteurs utilisent le rapport inverse pour différencier les deux types de sources. Ainsi, Colombo *et al.* (1989) estime que pour un rapport $P / P_{méthylé}$ variant de 0,17 à 0,5 l'origine pyrolytique peut être exclue. L'origine pyrolytique étant mise en évidence par des valeurs comprises entre 1 et 2. Le 4,5 Méthylène P est un composé caractéristique de la combustion. Le rapport $4,5 \text{ Méthylène } P / \Sigma P_{sub}$ peut donc être utilisé pour établir cette provenance. Selon Budzinski *et al.* (1997) et Garrigues *et al.* (1995), il semblerait qu'une valeur de 0,19 soit synonyme de combustion. Outre le P, le N, le Fluo et le Pyr peuvent être impliqués dans ce type de ratios. Ainsi, par exemple, Colombo *et al.* (1989) se sert du rapport $(\text{Fluo} + \text{Pyr}) / (\text{Fluo méthylé} + \text{Pyr méthylé})$ qui, s'il est supérieur à 3, témoigne d'une origine pyrolytique. L'anthracène, contrairement aux composés précédents, est majoritairement méthylé lorsqu'il provient de la combustion. La présence importante d'anthracène méthylé est donc souvent considérée comme le témoin d'une contamination pyrolytique.

Tableau récapitulatif

Tableau 3 : principaux ratios impliquant les composés parents et substitués

	Formules	Conclusions	
		Pétrolière	Pyrolytique
Rapports globaux	AHD / PCD*	Elevé	Faible
	$\Sigma P_{sub} / P$ ou $P_{méthylé} / P$	Elevé	Faible
	P $P / P_{méthylé}$	Faible (0,17 à 0,5)	Elevé (1 à 2)
Rapports particuliers	4,5 méthylène P / $\Sigma P_{méthylé}$	Faible	Elevé ($\approx 0,20$)
	N $\Sigma N_{sub} / N$ ou $N_{méthylé} / N$	Elevé	Faible
	Fluo et Pyr $(\text{Fluo} + \text{Pyr}) / \text{Fluo et Pyr méthylés}$	Faible	Elevé (>3)
	A $A_{méthylé} / A$	Faible	Elevé

*Avec : AHD / PCD = Alkylated Homologue Distribution / Parent Compound Distribution

➤ Répartition globale des HAP

La répartition globale des HAP constitue un outil efficace pour la discrimination des sources d'hydrocarbures. Elle est fondée sur le principe de base selon lequel la distribution des HAP, pour des échantillons d'origine pyrolytique, est dominée par des HAP lourds, tandis que celle des échantillons pétroliers est dominée par des HAP légers. De ce fait, les auteurs ont défini des classes permettant de regrouper les composés en fonction de leur taille. Selon les auteurs, les critères d'évaluation de la taille peuvent être le poids moléculaire ou le nombre de cycles.

Lorsque la distinction se fait par le biais du nombre de cycles, il est communément admis que les HAP lourds sont ceux dont le nombre de cycles est compris entre 4 et 6, et que les HAP légers sont ceux formés de 2 et 3 cycles. Le poids moléculaire peut être utilisé pour distinguer les 2 classes d'HAP. Dans ce cas, les HAP ayant un poids moléculaire supérieur à celui du C₃ Dibenzothiophène sont considérés comme lourds (Bence et Burns, 1995).

I.1.5.2 Les hydrocarbures aliphatiques : outils indicateurs de sources

L'étude de la distribution des hydrocarbures aliphatiques permet principalement de différencier les échantillons provenant de sources biologiques de ceux provenant de sources pétrolières. Cette seconde clé de détermination vient compléter celle des HAP.

➤ La distribution du chromatogramme

L'étude de la distribution des *n*-alcanes se fait essentiellement grâce aux indices. Ceux-ci constituent des outils plus ou moins efficaces pour la détermination de l'origine des échantillons ainsi que du degré de dégradation. Cependant, en plus de ces indices, une étude directe de l'allure générale du spectre est possible.

Analyse de l'allure du spectre. En fonction de l'origine de la contamination, l'allure des spectres varie. Les différences sont de deux types ; elles concernent, d'une part, l'intervalle de la distribution, et, d'autre part, la nature des composés majoritaires. Ainsi, les *n*-alcanes d'origine végétale sont majoritairement lourds et impairs (C27, C29, C31, C33, C35) alors que ceux d'origine microbienne ou algale sont légers (C12 à C20) (Figure 5) (Aboul-Kassim et Simoneit, 1995 ; Bouloubassi et Saliot, 1993 ; Cass, 1998 ; Colombo *et al.*, 1999 ; Commendatore *et al.*, 2000 ; Fraser *et al.*, 1998 ; Fraser *et al.*, 1997 ; Simoneit, 1989).

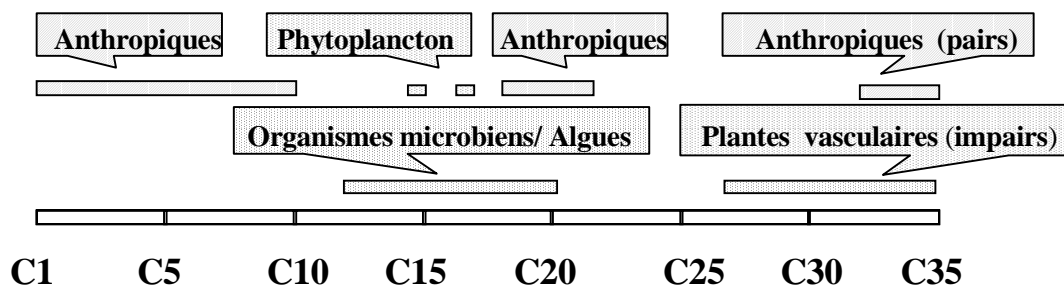


Figure 5 : zones du *n*-alcane majoritaire pour divers types de sources

Bien que plus variables, les spectres aliphatiques des sources anthropiques sont majoritairement constitués de *n*-alcanes assez légers c'est-à-dire inférieurs à C23. Globalement, les *n*-alcanes majoritaires des sources anthropiques se situent entre C19 et C21. Cependant, certaines sources, telles que les échappements automobiles ou les pneumatiques, émettent des *n*-alcanes plus lourds (C27, voire C33 ou C34). (Aboul-Kassim et Simoneit, 1995 ; Cass, 1998 ; Colombo *et al.*, 1999 ; Commendatore *et al.*, 2000 ; Fraser *et al.*, 1998 ; Simoneit, 1989)

Les indices basés sur les *n*-alcanes. Le « Carbon Preference Index » (CPI) est un indicateur aliphatique très utilisé. Il correspond au rapport entre les hydrocarbures aliphatiques dont le nombre de carbones de la chaîne carbonée est impair et les hydrocarbures dont le nombre de carbones de la chaîne carbonée est pair.

$$CPI = \frac{\sum C_{\text{impairs}}}{\sum C_{\text{pairs}}}$$

Le CPI, comme la plupart des indices liés à la distribution des *n*-alcanes, est utilisé pour réaliser la distinction entre les origines biologiques et pétrolières. Cette distinction est rendue possible par la distribution très particulière des *n*-alcanes biologiques. En effet, parmi les hydrocarbures biologiques, on note une prédominance des composés impairs. Ainsi, un CPI proche de l'unité est le témoin d'une origine pétrolière, tandis qu'une valeur comprise entre 3 et 6 témoigne d'une origine biologique (Aboul-Kassim et Simoneit, 1995 ; Bomboi et Hernandez, 1991 ; Bouloubassi et Saliot, 1993 ; Colombo *et al.*, 1999 ; Simoneit, 1989). L'intervalle considéré pour le calcul du CPI varie selon les auteurs. Par exemple, Aboul Kasim et Simoneit (1995) utilisent les *n*-alcanes de C13 à C38, Bouloubassi et Saliot (1993), de C25 à C35, alors que d'autres l'appliquent sur tout le spectre (Colombo *et al.*, 1999). Par ailleurs, de nombreux auteurs scindent le domaine en deux. Par exemple, Simoneit *et al.* (1989) considèrent les intervalles C12-C25 et C26-35 et Bomboi et Hernandez (1991) considèrent les intervalles C12-C22 et C23-C34. Cette scission augmente la sensibilité de l'outil.

Les rapports Σ *n*-alcanes / *n*-C16 et *n*-C17 / *n*-C29 ont, eux aussi, pour objectif la distinction entre les origines biologiques et pétrolières. Ils sont fondés sur le même principe que le CPI à savoir que l'on observe une abondance de *n*-alcanes impairs (en particulier du *n*-C29) pour les sources biologiques. De ce fait, pour des échantillons biologiques, les indices seront importants - de l'ordre de 50 pour Σ *n*-alcanes / *n*-C16 - tandis que, pour des échantillons pétroliers, leurs valeurs seront beaucoup plus faibles - environ 15 pour Σ *n*-alcanes / *n*-C16 (Colombo *et al.*, 1989).

Enfin, le rapport entre les *n*-alcanes légers (« Low Molecular Weight ») et les *n*-alcanes lourds (« High Molecular Weight ») peut être utilisé pour identifier les contaminations biologiques, puisque les sources biologiques sont majoritairement constituées de *n*-alcanes lourds et les sources anthropiques de *n*-alcanes légers.

Les indices basés sur les isoprénoïdes. Le Pristane (Prist) reflète aussi bien des apports biogéniques par les algues, les bactéries, le zooplancton et le phytoplancton que des entrées pétrolières (charbon bitumineux, huiles essentielles et pétroles bruts), alors que le Phytane (Phyt) est strictement anthropique (Gavens *et al.*, 1982 ; Jones *et al.*, 1993). Il apparaît ainsi que si le rapport Prist / Phyt est inférieur ou égal à 1, la source des hydrocarbures est majoritairement anthropique, alors que s'il est supérieur à 1, la source est majoritairement naturelle (Albaigés *et al.*, 1984 ; Jones *et al.*, 1993). Par ailleurs, les isoprénoïdes Prist et Phyt sont souvent trouvés parmi les hydrocarbures dominants des produits pétroliers non dégradés. Comme le Pristane et le Phytane sont plus résistants que les *n*-alcanes C17 et C18 à l'action bactérienne, les rapports *n*-C17 / Prist et *n*-C18 / Phyt permettent d'évaluer 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.

➤ *Quantification des pics 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 référence à l'ensemble de ces composés sous le nom d'Unresolved

Complex Mixture (UCM) (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 6). Cette bosse est majoritairement constituée par les composés non aromatiques (Gough et Rowland, 1990).

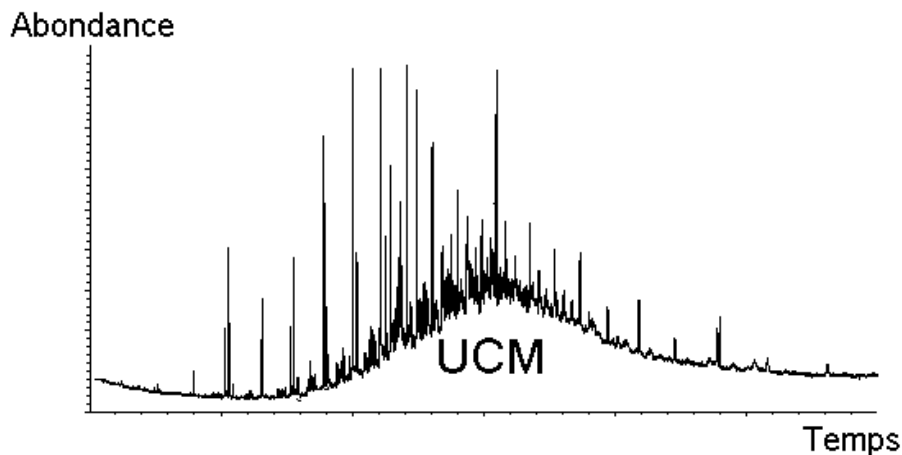


Figure 6 : illustration de l'UCM

L'UCM est un moyen de différenciation des échantillons biologiques et pétroliers. En effet, les chromatogrammes d'hydrocarbures biologiques sont caractérisés par l'absence de bosse, alors que, pour les échantillons d'origine pétrolière, on note la présence d'une bosse (Wang *et al.*, 1999). La bosse peut avoir une aire variable en fonction de l'origine de l'échantillon. Certains auteurs se servent de l'importance de l'aire pour différencier les différentes origines pétrolières (activité pétrochimique, déversement, vidange domestique, etc.) (Colombo *et al.*, 1989). Selon Gough et Rowland (1990), l'UCM est particulièrement prononcé pour, d'une part, les pétroles biodégradés et, d'autre part, certaines fractions raffinées telles que les huiles lubrifiantes. Outre sa taille, la forme de l'UCM peut constituer un indicateur intéressant. Ainsi, un chromatogramme présentant un UCM bimodal serait la conséquence de la présence de deux fractions d'hydrocarbures différentes. Dans ce cas, ce sont les composés médians de chaque bosse qui nous permettront de conclure sur la nature des fractions (ex : C19-C20 : hydrocarbures légers, C31-C32 : hydrocarbures lourds) (Colombo *et al.*, 1989).

Afin d'évaluer l'importance de l'UCM, des indices ont été élaborés par différents auteurs. Un des indices le plus utilisé est le rapport UCM / Résolus (UCM/R).

$$\frac{\text{UCM}}{\text{R}} = \frac{\text{Somme des hydrocarbures non résolus}}{\text{Somme des hydrocarbures résolus}}$$

Un rapport UCM/R < 0,01 (absence d'UCM) est caractéristique d'échantillons végétaux, alors que des valeurs UCM/R > 2 sont le reflet d'une contamination par des produits pétroliers (Aboul-Kassim et Simoneit, 1995 ; Aceves et Grimalt, 1993).

I.2 Les éléments métalliques

I.2.1 Généralités

Le protocole métaux lourds de la convention de Genève désigne par le terme « métaux lourds » (ML), les métaux dont la masse volumique dépasse 4,5 g.cm⁻³. D'un point de vue scientifique, le terme « métaux lourds » est progressivement remplacé par « éléments traces

métalliques ». Les éléments sont dits traces lorsque leur concentration dans le sol est inférieure à 1 g.kg⁻¹ de matière sèche (ms) et qu'elle est inférieure à 0,1 g.kg⁻¹ms chez les êtres vivants. Les métaux, et en particulier les ML, sont caractérisés par une non-biodégradabilité, qui leur confère un pouvoir d'accumulation important dans la biosphère, et, à l'exception du mercure et de l'arsenic dont les comportements diffèrent de ceux des autres éléments (Azimi, 2000 ; Galsomies *et al.*, 1999 ; Miquel, 2002), par une faible volatilité.

I.2.2 Toxicité des éléments métalliques

La Figure 7 présente le tableau périodique dans lequel Leygonie (1993) précise les éléments lourds, situés dans le polygone entouré en gras, et les éléments considérés comme toxiques dans divers documents (arrêtés, directives européennes, conventions internationales) marqués en grisé.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	I	II											III	IV	V	VI	VII	VII I
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
	Lanthanides				Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
	Actinides			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	

Le cadre en gras indique les ML et le fond grisé indique les éléments cités comme toxiques pour l'homme et l'environnement dans divers documents (Leygonie, 1993).

Figure 7 : table périodique des éléments

Cette représentation met en évidence la présence de plusieurs éléments toxiques en dehors du polygone hachuré : certains d'entre eux ont des densités moyennes (métalloïdes : As, Se et Te) et même faible (Be). Ce tableau souligne également que plus de 65 % des éléments lourds ne sont pas considérés comme dangereux pour l'homme et l'environnement. En prenant comme critère de leur toxicité leur concentration maximale admise dans une eau potable (Tableau 4), il apparaît que le Hg et le Cd sont 1000 fois plus toxiques que d'autres métaux de transition comme le Cu ou le Zn. Dans une classe intermédiaire, se situent des éléments tels que l'As, le Cr, le Pb ou le Ni qui sont toxiques en solution aqueuse. D'autres métaux sont plutôt générateurs de goût (Na, Mg, K) ou de couleur (hydroxyde de Fe).

Tableau 4 : comparaison des toxicités de métaux (normes françaises pour l'eau potable distribuée - décret 95-363 du 5 avril 1995 et 89-3 du 3 juin 1989)

Conc. max ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	1	5	10	50	200	1000	5000	12000	50000	150000
Eléments métalliques	Hg	Cd	Ag	As	Al	Cu	Zn	K	Mg	Na
			Se	Cr	Fe					
			Sn	Mn						
				Ni,						
				Pb						
			Toxique				Posant des problèmes à fortes concentrations			

Förstner et Wittman (1983) ont établi une classification des principaux éléments métalliques en fonction de leur degré de toxicité. 3 classes ont été définies : (1) classe des non critiques : Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Al, Si, Cu et Zn ; (2) classe des toxiques mais très insolubles ou très rares : Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru et Ba ; (3) classe des très toxiques et relativement répandus : Be, Co, Ni, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Sb et Bi.

I.2.3 Principales sources émettrices

I.2.3.1 Les sources naturelles

Les sources naturelles, bien que diverses, peuvent être subdivisées en 2 catégories : (1) l'altération chimique et l'érosion mécanique de surface et (2) les phénomènes physiques sous-terrains tel le volcanisme.

➤ Altération chimique et érosion mécanique de surface

Ces phénomènes concernent les zones arides et les océans qui produisent naturellement la majorité des aérosols présents dans l'atmosphère (D'Almeida *et al.*, 1991). Ces deux types d'aérosols sont formés par des processus mécaniques de dispersion du substrat, qu'il soit terrigène ou marin. Le sol est, en effet, constitué d'un fond géochimique correspondant à la teneur naturelle ou originelle en éléments traces ($<1 \text{ g.kg}^{-1}$) trouvée dans les sols en absence d'apport ou d'exportation. Cette présence n'est pas uniforme. Les teneurs en éléments traces d'un sol sont liées aux propriétés et à la nature de la roche mère. Ces composés minéraux ainsi exposés sont chimiquement et mécaniquement altérés par l'action combinée du vent, de l'eau, des variations de température et de gaz (Pye, 1987). Cette altération porte le nom d'érosion éolienne et permet de mettre en suspension des particules d'un diamètre supérieur à $0,1 \mu\text{m}$. Ces aérosols sont constitués d'un assemblage de minéraux dépendant du sol érodé, mais on note la forte présence d'argiles, de quartz et de calcite (Gomes, 1990). Le vent soufflant à la surface des océans crée des vagues qui sont responsables de la formation des particules d'aérosols d'origine marine. D'une part, les vagues produisent à leur crête des gouttelettes, dont les plus fines restent en suspension dans l'air et finissent par s'évaporer donnant naissance à des aérosols solides. D'autre part, l'éclatement des bulles produit par l'entraînement d'air lors du déferlement de la vague représente une source de particules atmosphériques. L'ensemble de ces processus produit des particules solides de diamètre supérieur à $0,2 \mu\text{m}$ (Pruppacher et Klett, 1997). Ces sels de mer sont principalement constitués de halite (NaCl), le plus abondant sel de l'océan, auquel sont associés d'autres éléments. Cependant, la composition chimique exacte des particules de sels de mer reste relativement locale puisqu'elle découle de la composition de l'eau de l'océan dans la zone émettrice (Junge, 1964).

➤ **Phénomènes physiques naturels**

L'un des principaux phénomènes physiques naturels est le volcanisme. Sous le vocable volcanisme est inclus l'ensemble des phénomènes physico-chimiques participant au transfert de la matière de la terre vers l'atmosphère par le biais de volcans aériens ou marins (Allen, 2001). Cependant, il existe d'autres phénomènes physiques naturels permettant la diffusion des éléments traces métalliques dans l'atmosphère (Allen, 2001 ; D'Almeida *et al.*, 1991) tels les feux de biomasse ou les sources thermales.

I.2.3.2 Les sources anthropiques

Les sources anthropiques sont de deux types : (1) les activités émettant directement vers l'atmosphère telles que l'abrasion des pneumatiques et des plaquettes de frein ou encore les cimenteries et (2) la formation de particules par conversion gaz / particule qui représente la majorité des aérosols d'origine anthropique. Cette conversion peut être effectuée de deux façons différentes : la nucléation homogène ou hétérogène de vapeur (Pruppacher et Klett, 1997). La nucléation homogène de vapeur, qui s'effectue au niveau des produits de combustion, concerne principalement les gaz à faible température d'ébullition. Les vapeurs émises condensent sous forme de gouttes ou de particules après avoir réagi ou non en phase gazeuse. Les composés typiquement impliqués dans ces mécanismes sont les suies, les huiles, l'acide sulfurique, les sulfates, les carbonates, etc. Les particules formées recouvrent une large gamme de taille avec cependant un diamètre majoritairement inférieur à 0,1 µm. La nucléation hétérogène de vapeur implique, quant à elle, des particules d'aérosols préexistantes. Les éléments les plus volatils présents en phase gazeuse lors du processus de combustion se condensent à la surface des particules déjà présentes dans le milieu lors de la diminution de la température (Linton *et al.*, 1976). La taille de ces particules dépend de la quantité de matière ajoutée à l'aérosol initial.

I.2.4 Les outils d'identification des sources

La détermination de l'origine des métaux fondée sur l'étude basique des distributions métalliques est délicate dans la mesure où, contrairement aux hydrocarbures, la plupart des sources émettent les mêmes éléments. Il existe peu de métaux qui, de par leur spécificité à un seul type de source, peuvent être utilisés comme traceurs de cette source. Ainsi, ces dernières années, l'identification de l'origine de la pollution métallique a principalement été effectuée via l'étude des signatures isotopiques. Cependant, l'analyse isotopique étant contraignante et onéreuse, des ratios classiques, combinant des composés plus ou moins caractéristiques de sources, ont été définis et sont communément utilisés. L'objectif de ce paragraphe est de répertorier l'ensemble des outils employés pour l'identification des origines en s'intéressant plus particulièrement aux ratios classiques que notre méthode analytique nous permet d'utiliser.

I.2.4.1 Les isotopes

La grande majorité des travaux menés sur les signatures isotopiques concerne le Pb qui possède 4 isotopes stables : ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb . Les compositions isotopiques des principales sources (naturels et anthropiques) sont différentes et des ratios combinant les 4 isotopes sont donc communément employés (208/206, 206/207, 206/204, 207/206). De manière générale, les auteurs utilisent des combinaisons de ces ratios (Figure 8).

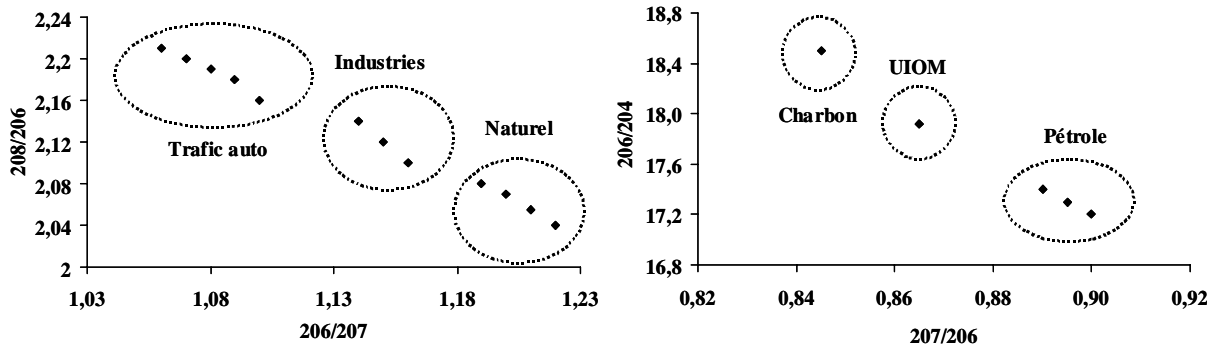


Figure 8 : distinction des différentes sources de Pb fondée sur les ratios isotopiques (Chiaradia et Cupelin, 2000 ; Chow *et al.*, 1975 ; Maneux *et al.*, 2000)

La Figure 8 met clairement en évidence qu'il est possible, en s'appuyant sur les doubles ratios $206/207=f(208/206)$ et $207/206=f(206/204)$, de distinguer les principales sources anthropiques du Pb : trafic automobile, industries, combustion de charbon et de pétrole et usines d'incinération d'ordures ménagères. Néanmoins, le principal problème lié à ce type d'outils réside dans la possible variabilité géographique et temporelle des signatures isotopiques (Monna *et al.*, 1997). En effet, ces ratios sont définis pour des sources anthropiques qui utilisent du Pb provenant de gisements qui ont leur propre composition isotopique (dépendant des conditions de genèse). Or, d'un pays à l'autre, le Pb provient de gisements différents et, pour un même pays, les considérations économiques peuvent induire des changements dans les lieux d'approvisionnement. L'utilisation de ce type d'outils suppose donc que les valeurs des ratios soient régulièrement vérifiées, voire actualisées.

I.2.4.2 Les facteurs d'enrichissement

Les facteurs d'enrichissement (FE) sont utilisés pour évaluer la part terrigène de la pollution métallique. Cette méthode consiste à calculer le FE d'un élément « X » par rapport à un élément de référence « ref » d'origine terrigène - généralement l'Al, le Fe ou la Si qui sont reconnus comme majoritairement émis par les sources terrigènes (Gao *et al.*, 2002 ; Kim *et al.*, 2000) - selon la formule suivante :

$$FE_x = \frac{\left(\frac{[X]}{[réf]} \right)_{éch}}{\left(\frac{[X]}{[réf]} \right)_{sol}}$$

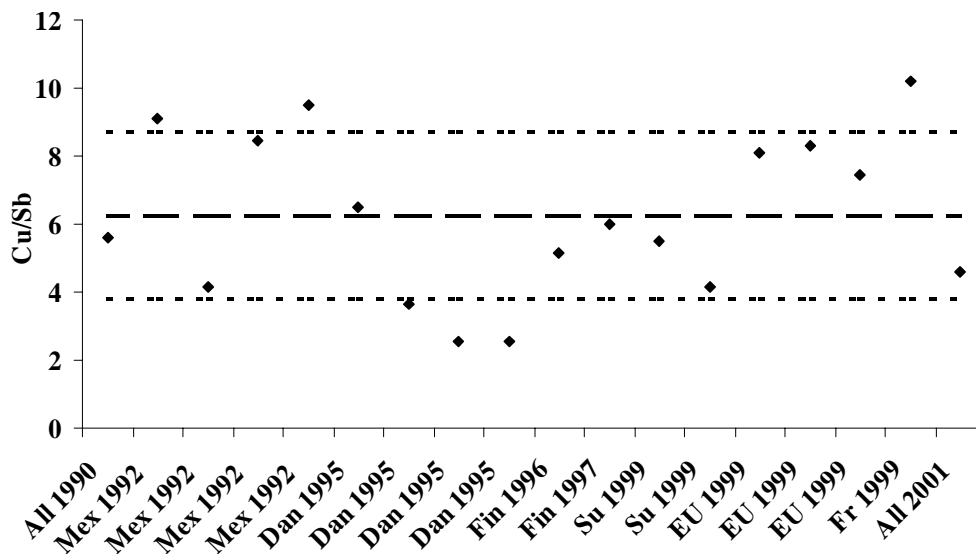
Le rapport d'un élément avec sa référence dans un échantillon donné (particules atmosphériques, sédiments, etc.) divisé par le même rapport obtenu dans la croûte terrestre permet de distinguer la provenance de l'élément considéré. Si le FE est proche ou égal à l'unité, l'élément considéré est majoritairement d'origine naturelle. Par contre, si cette valeur est supérieure à 5, l'origine est majoritairement anthropique. Cette valeur limite prend en compte les éventuelles variations des rapports des éléments contenus dans la croûte terrestre (Gao *et al.*, 2002).

I.2.4.3 Les ratios caractéristiques

Comme nous l'avons noté précédemment, il existe peu d'éléments métalliques qui, de par leur spécificité à un seul type de source, peuvent être utilisés comme traceurs. Par contre, les multiples travaux menés ces dernières années ont permis de définir quelques ratios de métaux susceptibles d'être utilisés pour identifier l'origine des polluants.

➤ **Le ratio Cu/Sb**

Ces 2 composés sont très largement émis par le trafic automobile et, en particulier, par l'abrasion des systèmes de freinage (Stechmann et Dannecker, 1990 ; Sternbeck *et al.*, 2002 ; Weckwerth, 2001). De nombreux auteurs s'appuient sur l'indice Cu/Sb pour identifier la pollution d'origine automobile. Les valeurs obtenues lors des expérimentations menées dans des tunnels routiers en Allemagne en 1990 (Stechmann et Dannecker, 1990) et 2001 (Weckwerth, 2001) et en Suède en 2002 (Sternbeck *et al.*, 2002) sont, respectivement, de 5,6, 4,9 et 4,6. Il semble donc, au regard de ces résultats, qu'une valeur comprise entre 4 et 6 soit le reflet d'une pollution liée au trafic routier. Cependant, le calcul de ce même ratio à partir des résultats de divers travaux, entrepris en milieu urbain à proximité d'axes routiers, incite à nuancer cette conclusion. La Figure 9 souligne, en effet, le caractère plus fluctuant des valeurs du ratio Cu/Sb puisque l'ensemble des valeurs est compris dans l'intervalle 2,5-10,2 et la moyenne est de 6,2 ($\pm 2,4$).



All = Allemagne ; Mex = Mexique ; Dan = Danemark ; Fin = Finlande ; Su = Suède ; EU = Etats Unis ; Fr = France ; Les lignes pointillées représentent la moyenne \pm l'écart type ; (Gao *et al.*, 2002 ; Kemp, 2002 ; Maneux *et al.*, 2000 ; Pakkanen *et al.*, 2001 ; Pakkanen *et al.*, 1997 ; Stechmann et Dannecker, 1990 ; Sternbeck *et al.*, 2002 ; Watson et Chow, 2001 ; Weckwerth, 2001)

Figure 9 : valeurs des ratios Cu/Sb calculées à partir des résultats de travaux effectués en bordure de route ou dans des tunnels routiers

Ces valeurs, bien que légèrement variables d'une étude à l'autre, sont très inférieures à celles obtenues pour les apports naturels. Wedepohl (1995) et Weckwerth (2001) ont, en effet, respectivement rapporté des valeurs de 83 et 125 pour des échantillons terrigènes.

➤ **Le ratio Fe/Al**

Ce ratio est communément utilisé afin d'identifier les apports terrigènes. Le Tableau 5 synthétise les différentes valeurs de ce ratio obtenues, ces 40 dernières années, pour des échantillons de sol.

Tableau 5 : valeurs du ratio Fe/Al obtenues pour différents échantillons de sol

	Turekian et Wedepohl (1961)	Martin et Withfield (1983)	Gieu (1991)	Wedepohl (1995)	Taylor et McLenan (1995)	Guieu et Thomas (1996)
Type de sol	Argiles	Sédiment	Sable	Manteau supérieur	Manteau supérieur	Sable
Site	Etats-Unis	-	France	Allemagne	-	Sahara
Fe/Al	0,59	0,52	0,69	0,40	0,44	0,62

Ce tableau met en évidence que, quel que soit le type de sol et le lieu de prélèvement, le ratio Fe/Al est constant à savoir compris entre 0,40 et 0,62. La valeur moyenne calculée pour l'ensemble de ces travaux est de 0,52 ($\pm 0,11$). Dans les zones urbanisées, la plus forte abondance en Fe induit une forte augmentation de ce ratio. Ainsi, pour des particules atmosphériques prélevées en milieu urbain, ce ratio est supérieur à 2,8 (Gao *et al.*, 2002 ; Pakkanen *et al.*, 1997 ; Wrobel *et al.*, 2000).

➤ **Le ratio K/Na**

Ce ratio est généralement utilisé pour distinguer les apports marins des apports terrigènes et anthropiques. Le Tableau 6 résume les différentes valeurs de ce ratio pour divers types d'échantillons.

Tableau 6 : valeurs du ratio K/Na obtenues pour différents types d'échantillons

	Sol	Sels Marins	Incinération	Combustion charbon	Trafic auto	Industrie
Etats-Unis		0,036	1,2	0,11-0,56	1,1	3,8 ; 4,4
Japon			1,7		4,4	
Grèce					1,5	
Allemagne	0,907					

Mamane (1988) ; Ondov *et al.* (1989) ; Huang *et al.* (1994) ; Scheff and Valiozis (1990) ; Mizohata et Mamuro (1980) ; Wedepohl (1995).

Ce tableau souligne la grande différence qui existe entre la valeur obtenue pour les sels marins (0,04) et celles obtenues pour le sol (0,9) et les sources anthropiques ($0,11 < K/Na < 4,4$).

II LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT

II.1 Les dépôts dans le réseau

II.1.1 La classification de Crabtree

Sous le vocable « dépôt », nous incluons l'ensemble des sédiments déposés en fond de cunette et les films bactériens fixés sur la paroi des collecteurs au niveau de la ligne de battement des eaux. Il existe différentes classifications de ces dépôts. Une classification visuelle, établie aux Pays-Bas, subdivise les dépôts en sables, boues et solides légers (papiers, fibres, etc.) (Kleijwegt, 1992). La classification la plus communément utilisée est celle fondée sur l'aspect et la situation des dépôts réalisée par Crabtree en 1989 (Figure 10).

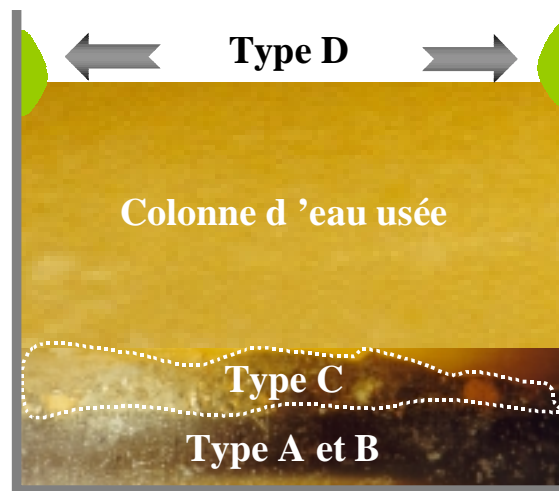


Figure 10 : types de dépôts selon la classification de Crabtree (1989) (Photographie prise dans le collecteur St Gilles, Paris (Oms, 2003))

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, est fin et 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 de ce travail et dans la continuité des précédentes études menées au CEREVE, nous utiliserons la dénomination suivante : le dépôt grossier, comprenant les dépôts de types A et B, la couche organique correspondant au dépôt de type C, et le biofilm équivalent au dépôt de type D.

II.1.2 La couche organique

II.1.2.1 Caractérisation de l'interface eau-sédiment

La classification selon Crabtree (1989) constitue une référence pour de nombreuses équipes de recherche. Elle fut néanmoins sujette à discussion en particulier pour la description de la nature de l'interface eau-sédiment. Si l'ensemble des auteurs s'accorde à dire qu'il existe un stock de matière organique situé à l'interface eau-sédiment, leurs avis divergent sur la structure de cette interface. Ainsi, les différentes équipes de recherche, en fonction de leur conception de l'interface eau-sédiment, ont désigné ce stock de matière organique sous diverses appellations. Selon Crabtree (1989), le dépôt de type C est composé de fines

particules qui se forment dans des zones d'eaux mortes. Ce dépôt, situé au fond de l'égout, peut être seul ou au-dessus du dépôt grossier. D'autres auteurs considèrent l'interface eau-sédiment comme un « fluid sediment » caractérisé par un saut de concentration en matières en suspension près du fond (Ashley et Verbanck, 1996 ; Brombach, 1981 ; Ristenpart *et al.*, 1995 ; Verbanck, 1993). Arthur (1996) et Lin (1993) désignent l'interface eau-sédiment par le terme « near bed solids ». Selon eux, des solides sont transportés près du fond de l'écoulement, en surface des dépôts grossiers. Sur le bassin versant du Marais (Paris), l'interface eau-sédiment a été étudiée par Ahyerre (1999) et Oms (2003). La méthode d'observation utilisée par Ahyerre (1999) est schématiquement présentée par la Figure 11. C'est une boîte d'observation en PVC fixée à la paroi de la cunette qui pénètre dans le dépôt grossier. La face avant de la boîte est vitrée et un miroir incliné à 45°, à l'intérieur de la boîte, permet d'observer l'interface eau-sédiment.

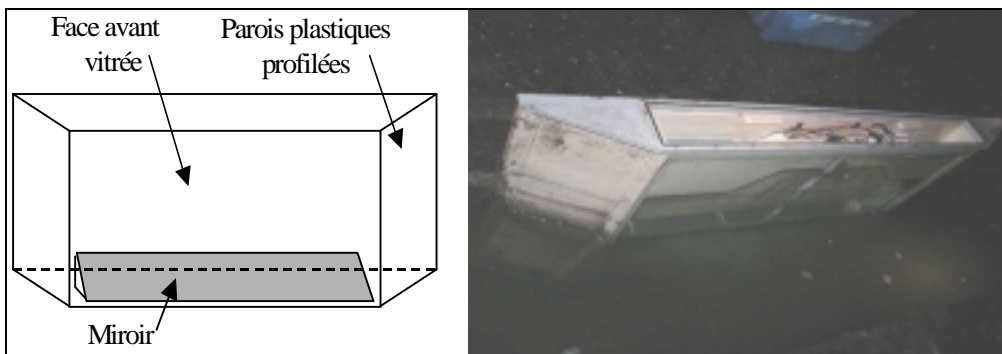


Figure 11 : boîte d'observation utilisée par Ahyerre (1999) sur le bassin versant du Marais

Grâce à cette installation, Ahyerre (1999) a montré que, sur le bassin versant du Marais, la couche est immobile durant le temps sec et que l'épaisseur de la couche varie de 1,5 à 7 cm en fonction des périodes d'observation. De plus, Ahyerre (1999) a établi une cartographie de la couche organique sur les 2 principaux collecteurs du bassin versant du Marais en utilisant un appareil de prélèvement multi-profondeur (appareil utilisé pour l'étude du « fluid sediment ») permettant de distinguer les zones à fort gradient de concentration. Cette cartographie a permis de constater que la couche organique s'accumule à l'amont des collecteurs dans les zones où le taux de cisaillement est faible ($< 0,1 \text{ N.m}^{-2}$). Oms (2003) a, quant à elle, observé l'interface eau-sédiment en utilisant un endoscope (Figure 12). L'avantage d'un tel système réside dans sa faible surface d'approche qui permet de visualiser la couche organique sans la perturber.

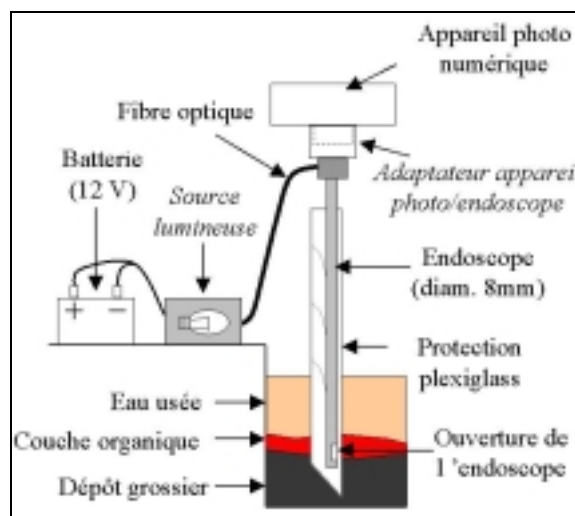


Figure 12 : système d'observation utilisé par Oms (2003) sur le bassin versant du Marais

Grâce à ce système, Oms (2003) a pu définir la couche organique comme une couche immobile, de 2 à 15 cm de hauteur, composée de particules brunes / orangées plus grosses que dans le dépôt grossier mais avec des contours mal définis. La similarité entre la cartographie réalisée à l'endoscope et celle réalisée par Ahyerre (1999) prouve que, dans le Marais, les sauts de concentration près du fond ne sont pas liés au passage de particules mais bien à la présence d'une couche organique immobile en surface du dépôt grossier (Oms, 2003).

II.1.2.2 Nature de l'interface eau-sédiment

Quel que soit le site considéré, le caractère très organique de l'interface eau-sédiment a toujours été mis en évidence (Tableau 7).

Tableau 7 : caractéristiques de l'interface eau-sédiment dans les différents réseaux d'assainissement européens

« Fluid sediment »	Site	MES (mg.l ⁻¹)	% MO	DCO (mg.l ⁻¹)
Brombach (1981)	Allemagne	400-1250	43,8-70,3	568-2520
Ristenpart <i>et al.</i> (1995)	Allemagne (Hildesheim)	<3600	-	2520
Verbanck (1993)	Belgique (Bruxelles)	500-5000	-	-
Ashley et Verbanck (1996)	Ecosse	500-3500	32-68	-
Ahyerre (1999)	France (Paris)	500-2000	40-75	500-5000
« Near bed solids »	Site	% transfert solides	% MO	DCO (g.l ⁻¹)
Arthur (1996)	Ecosse (Dundee)	3,6-24,3	31,8-91,2	124-214
Arthur (1996)	Ecosse (Dundee)	41,6-86,1	1,4-28,6	87,5
Lin (1993)	France (Paris)	-	6-18	-
Dépôt de type C	Site	% solides totaux	% MO	DCO/MES (g.kg ⁻¹)
Crabtree (1989)	Ecosse (Dundee)	27	50	76
Couche immobile	Site		% MO	DCO/MES (g.g ⁻¹)
Ahyerre (1999)	France (Paris)	-	64	1,6
Couche organique	Site		% MO	DCO/MES (g.g ⁻¹)
Oms (2003)	France (Paris)	-	68-77	3,3-3,4

Dans le cas du bassin versant du Marais, les travaux menés par Ahyerre (1999) et Oms (2003) ont permis d'estimer le pourcentage de MO à 64-77 %. Cette forte teneur en MO est probablement liée à l'omniprésence, dans ce quartier, d'activités de restauration susceptibles de produire de nombreux déchets organiques (Oms, 2003).

II.1.2.3 Les micropolluants dans la couche organique

Avant la mise en place, en 1992, du programme « Génération et transport de la pollution des eaux de temps de pluie dans les bassins versants urbains » (CEREVE, dirigé par Ghassan Chebbo), aucune équipe de recherche ne s'était attachée à caractériser la pollution en micropolluants associée à la couche organique. Ainsi, les travaux menés par Gonzalez (2001) et Garnaud (1999) ont apporté les premières informations sur les niveaux de contamination en hydrocarbures et métaux lourds de la couche organique (Tableau 8).

Tableau 8 : teneurs en hydrocarbures (n=3) et métaux (n=6) mesurées dans la couche organique prélevée dans le réseau d'assainissement du quartier du Marais (1994-2001)

Références	Micropolluants	Teneurs		
		d10	d50	d90
(Gonzalez, 2001)	HC Ali ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	97	125	260
	HAP totaux ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	0,6	2,9	8,0
	Zn (mg.g^{-1})	-	1,3	-
(Garnaud <i>et al.</i> , 2001)	Pb (mg.g^{-1})	-	0,21	-
	Cu (mg.g^{-1})	-	0,13	-
	Cd (mg.g^{-1})	-	0,001	-

II.1.3 Le dépôt grossier

II.1.3.1 Nature du dépôt grossier

Le dépôt grossier se dépose sur le fond des collecteurs, dans les endroits où les écoulements sont relativement lents. On le trouve donc généralement en tête de réseau (Oms, 2003). Le dépôt grossier a été identifié et caractérisé par de nombreuses équipes de recherche travaillant dans des réseaux d'assainissement différents. Les résultats obtenus dans ces différentes études montrent que le dépôt grossier a une masse volumique variable d'un site à l'autre (1495 à 2600 kg.m^{-3}) mais que, d'une manière générale, ce dépôt est très minéral : $3 \% < \text{MO} < 15 \%$ (Tableau 9).

Tableau 9 : caractéristiques du dépôt grossier dans différents réseaux d'assainissement européens

Références	Site	% MO	DCO (g.g^{-1})
(Ahyerre, 1999)	France (Paris)	3-13	0,06-0,22
(Ristenpart <i>et al.</i> , 1995)	Allemagne (Hildesheim)	9	0,01-0,27
(Laplace, 1991)	France (Marseille)	2	-
(Verbanck, 1992)	Belgique (Bruxelles)	2-6	-
(Crabtree, 1989)	Ecosse (Dundee)	3-15	0,02

II.1.3.2 Micropolluants dans le dépôt grossier

Dans le cadre des études menées sur le bassin versant du Marais, des carottes cryogéniques ont été réalisées sur la hauteur du dépôt accumulé (Ahyerre, 1999). Dans notre étude (Rocher *et al.*, 2003), nous avons supposé que le sédiment prélevé par carottage est principalement du dépôt grossier. Cette hypothèse a été émise parce que les travaux de Oms (2003) et Ahyerre (1999) ont montré que le dépôt grossier était largement prédominant dans les collecteurs de ce quartier. En s'appuyant sur les relevés topographiques établis par Oms (2003) dans l'un des principaux collecteurs de ce bassin versant (collecteur St Gilles), les masses de dépôt grossier et de couche organique ont, en effet, été estimées à 16500 et 1200 kg (le dépôt grossier représente 93% de la masse totale de dépôt). Les carottes ont été fractionnées en 2 classes granulométriques : fractions supérieure et inférieure à $400 \mu\text{m}$. Les teneurs en hydrocarbures et métaux, mesurées sur ces 2 fractions, sont présentées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : teneurs en hydrocarbures (n=11) et métaux (n=11) mesurées sur les sédiments prélevés par le biais de carottes cryogéniques réalisées sur la hauteur du dépôt accumulé (Paris, quartier du « Marais »)

Références	Micropolluants	Teneurs (<400 µm)			Teneurs (>400 µm)		
		d10	d50	d90	d10	d50	d90
(Gonzalez, 2001)	HC Ali (µg.g ⁻¹)	-	32	153	5	35	369
	HAP totaux (µg.g ⁻¹)	-	2,7	6,9	0,6	3,3	9,5
	Zn (mg.g ⁻¹)	2,6	4,3	13,9	0,5	3,0	4,4
(Garnaud <i>et al.</i> , 2001)	Pb (mg.g ⁻¹)	1,25	1,94	3,83	0,48	1,37	4,92
	Cu (mg.g ⁻¹)	0,51	0,91	2,71	0,10	0,19	0,37
	Cd (mg.g ⁻¹)	0,002	0,005	0,013	0,001	0,002	0,002

De la même manière que pour la couche organique, peu d'équipes de recherche dosent les hydrocarbures sur ce type d'échantillons. Les résultats obtenus par Gonzalez (2001), sur le bassin versant du Marais, sont cependant comparables à ceux rapportés par Michelbach et Wöhrle (1994). Ces derniers, dans le cadre de leurs travaux sur le réseau d'assainissement de Bad Mergentheim (Allemagne), ont, en effet, mesuré des teneurs en HAP dans le sédiment de réseau comprises entre 1,3 et 1,8 µg.g⁻¹. La littérature traitant de la pollution métallique des sédiments de réseau est plus abondante. Le Tableau 11, qui regroupe les résultats des études antérieures (Delatre et Bertrand-Krajewski, 1996 ; DSEA, 1995 ; Förstner et Wittman, 1983 ; Michelbach et Wöhrle, 1993), met en évidence une hétérogénéité importante des niveaux de contamination en métaux.

Tableau 11 : teneurs en métaux (mg.g⁻¹) dans le dépôt grossier rapportées dans d'autres études

Références	Zn	Pb	Cu	Cd
(DSEA, 1995)	0,80	0,56	0,22	0,0067
(Michelbach et Wöhrle, 1993)	0,26	0,02	0,03	0,0003
(Artières, 1987)	0,17-1,00	0,48	0,13-0,41	0,0030
(Förstner et Wittman, 1983)	2,60	0,45	0,70	0,0100

Ainsi, si nous considérons les cas du Zn et du Pb, nous notons que les teneurs rapportées dans les diverses études sont respectivement comprises entre 0,17-2,60 et 0,02-0,56 mg.g⁻¹. Par ailleurs, nous constatons que les teneurs métalliques du réseau d'assainissement du Marais (Tableau 10) sont importantes puisqu'elles se situent le plus souvent au-dessus des valeurs rapportées par les autres études (Tableau 11).

II.1.4 Le biofilm

II.1.4.1 Eléments Constitutifs d'un biofilm

Les eaux polluées sont généralement des milieux favorables au développement de micro-organismes bactériens. Ces micro-organismes sont nombreux et diversifiés et parmi eux figurent des coliformes (*Escherichia Coli*), des salmonelles et des clostridium. Les effluents particulièrement riches en substances organiques sont propices à la croissance de bactéries engainées. La bactérie filamenteuse prépondérante est *Sphaerotilus Natans*. Ces bactéries sont des bacilles de 1,2 à 2 µm de diamètre et 2 à 5 µm de longueur (Figure 13) (Cao et Alaerts, 1995).

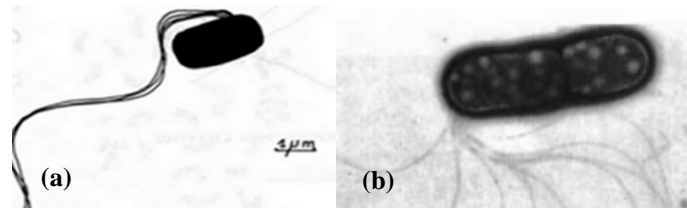


Figure 13: représentation graphique (a) et photographie au MEB (b) de *Sphaerotilus Natans*

Ces bactéries vivent généralement fixées aux surfaces exposées à l'eau (particules, parois, etc.) (Fuchs *et al.*, 1996), et forment sur ces dernières de véritables films uniformes (Decho, 2000). Ces films microbiens constituent de gigantesques aires de transfert de masse pour les processus à l'interface (Cao et Alaerts, 1995). Ces films exclusivement constitués de cellules bactériennes sont généralement appelés : biofilms. Les bactéries constitutives de ces biofilms sécrètent une matrice de polymères extracellulaires mucilagineux de nature polysaccharidique souvent désignés sous le terme d'Exopolymères Saccharidiques (EPS) (Fuchs *et al.*, 1996). Les films bactériens et leurs sécrétions mucilagineuses ainsi associés forment une matrice cohésive (Decho, 2000). Les cellules microbiennes, tout comme le matériel abiotique sur lequel elles sont fixées, sont alors emprisonnées dans une matrice de polymères organiques (Fuchs *et al.*, 1996).

II.1.4.2 Propriétés physiques et chimiques des biofilms

➤ *Le tapis microbien*

Le biofilm microbien, englobé dans la matrice d'exopolymères, est constitué de cellules très serrées les unes contre les autres. Ce confinement facilite la communication chimique intercellulaire et confère à la communauté bactérienne une capacité d'autorégulation nommée « quorum sensing » (Decho, 2000). L'autorégulation se fait par le biais de signaux chimiques, dits auto-inducteurs, synthétisés et largués par les cellules. Lorsque la libération de ces molécules atteint un seuil donné, des changements physiologiques dans l'activité cellulaire sont induits. Ainsi, par exemple, Davies *et al.* (1998) a montré que les biofilms dont les cellules communiquaient par des signaux chimiques développaient des architectures différentes de celles des biofilms incapables de communiquer. Ce type de communication intercellulaire est très bénéfique dans la mesure où elle permet une adaptation rapide des cellules aux conditions du milieu.

➤ *Les exopolymères saccharidiques*

L'organisation des cellules en biofilm est bénéfique à la communauté microbienne. Les avantages de cette organisation sont principalement liés à la présence des EPS. D'une part, cette matrice de polymères facilite l'utilisation du carbone et autres nutriments ainsi que l'expulsion des déchets et, d'autre part, elle accroît, par ses propriétés cohésives, la résistance physique du biofilm (Decho, 2000).

Utilisation du carbone par le réseau d'EPS. Le réseau d'EPS confère aux biofilms une grande efficacité dans l'assimilation des nutriments et, en particulier, des substrats carbonés. Cette faculté leur permet de s'implanter dans des milieux où les nutriments sont en faibles quantités ou difficilement accessibles (mobilité des nutriments). Cao et Alaerts (1995) ont observé, dans leur étude sur les biomasses attachée et suspendue, que très rapidement les teneurs en glucose ne constituaient plus un facteur limitant à la croissance. Leur

caractérisation des variations de l'activité cellulaire en fonction des teneurs en glucose a, en effet, montré que dès 5 mg.l^{-1} de glucose l'activité maximum était atteinte (Figure 14).

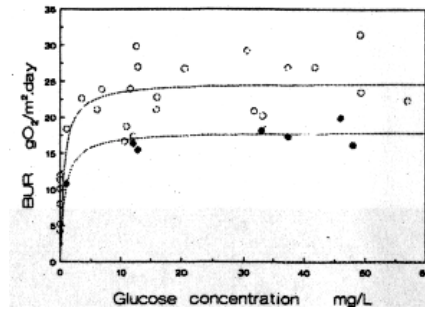


Figure 14 : relation entre l'assimilation en O_2 du biofilm et la concentration en glucose de l'effluent (Cao et Alaerts, 1995)

Augmentation de la résistance physique par le réseau d'EPS. La cohésion et la résistance physique des biofilms résultent principalement de la présence d'une matrice d'EPS dense autour des cellules (Scott *et al.*, 1995). En effet, le réseau d'EPS à la surface du tapis microbien a une densité telle qu'il forme un véritable gel compact. Les molécules de ce réseau sont interconnectées par des liaisons croisées physiques ou chimiques. Ce réseau emmêlé, entrecroisé, est stabilisé par des ponts ioniques effectués essentiellement grâce à l'élément calcium (Cao et Alaerts, 1995 ; Decho, 2000). Ces interactions donnent au gel ses propriétés uniques et, en particulier, sa cohésion. L'état physique des réseaux d'EPS peut cependant varier sensiblement d'un biofilm à l'autre (Figure 15). La structure de gel peut aller du gel très cohésif et très serré à une structure beaucoup plus lâche, voire « baveuse » (Decho, 2000).

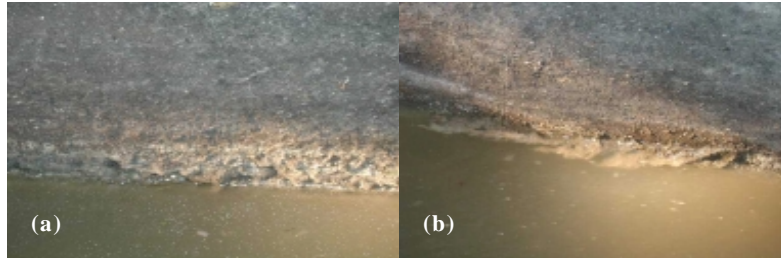


Figure 15 : biofilms (collecteur St Gilles du réseau d'assainissement du Marais, Paris) présentant une structure très cohésive (a) et une structure beaucoup plus lâche (b)

Le réseau du gel permet aussi la rétention d'eau et constitue, de ce fait, une protection contre la dessiccation. La conservation de l'eau par le revêtement d'EPS est une propriété primordiale car, les biofilms, vivant généralement sur des surfaces régulièrement émergées, subissent fréquemment des stress hydriques (Decho, 2000).

II.1.4.3 Les biofilms dans le réseau d'assainissement

➤ *Le réseau : un milieu propice aux biofilms*

Les eaux usées transitant dans le réseau d'assainissement unitaire sont des effluents particulièrement riches en substances organiques. Les teneurs importantes en carbone organique dissous (COD) de ces eaux en font un milieu propice à la formation de biofilms. Le COD est, en effet, un paramètre déterminant pour la croissance bactérienne dans la mesure où il constitue la principale source de carbone. Norsker *et al.* (1995) estime que 25 à 38 % du

COD des eaux usées (probablement la fraction la plus biodégradable) est dégradé par les biofilms. La concentration en oxygène dissous est aussi un facteur déterminant pour la croissance. Des études en réacteur (Norsker *et al.*, 1995) ont mis en évidence la relation existant entre le taux de croissance du biofilm et le niveau de fond d'oxygène de la colonne d'eau. Il a été montré que la croissance des biofilms est optimale pour des concentrations en oxygène de 2 mg.l⁻¹. Au-dessous de cette valeur (0 et 1 mg.l⁻¹), la concentration en oxygène constitue un facteur limitant, et au-dessus on observe une très légère diminution du taux de croissance. Dans le cas du réseau, la position des biofilms à l'interface eau-atmosphère (ligne de battement des eaux) ainsi que l'oxygénation créée par les turbulences causées par les entrées latérales, laissent supposer que les bactéries du biofilm ne sont pas limitées en oxygène.

Cette profusion de nutriments est couplée à des propriétés physiques favorables liées à la structure même des collecteurs. En effet, la position enterrée des collecteurs limite les variations de température et empêche la pénétration de lumière. La température « tamponnée » du réseau est bénéfique aux bactéries dans la mesure où leur métabolisme est corrélé à la température du milieu. Des températures trop basses ou trop fortes provoquent des diminutions de l'activité microbienne et peuvent même, pour des cas extrêmes, être à l'origine de la mort cellulaire. La très faible intensité de l'éclairage dans les collecteurs constitue aussi un atout pour le développement des biofilms puisque les ultra-violets (UV) sont susceptibles d'altérer le réseau polymérique. Les UV provoquent des clivages des polymères qui diminuent la stabilité du réseau (Decho, 2000). De plus, les parois des collecteurs du réseau d'assainissement sont adaptées à la fixation de biofilm. Le grain grossier et la rugosité de leurs surfaces en font un support idéal pour l'implantation de biofilms.

➤ *Formation et croissance des biofilms*

L'intérêt porté aux biofilms, au sein de la littérature, est lié à leur implication dans les processus de traitement des effluents riches en micropolluants organiques et minéraux. Parmi les principaux thèmes abordés figurent le cycle de développement des biofilms et leurs cinétiques d'assimilation de micropolluants. Ainsi, Scott *et al.* (1995), qui s'est intéressé à la décontamination d'effluents par les biofilms fixés sur granules de carbone, a distingué deux phases dans le développement des biofilms : tout d'abord, une colonisation de la surface de la granule par multiplication bactérienne, puis, suite à l'établissement de cette couche uniforme de bactéries, une excrétion de polysaccharides constituant un film dense à la surface. Ce phénomène observé sur granules de carbone est transposable au réseau d'assainissement. Norsker *et al.* (1995) a, en effet, observé que, dans les conditions du réseau (bactéries au contact d'eau usée dans un réacteur), un film uniforme et lisse se développait durant les 2 à 3 premiers jours, puis devenait par la suite extrêmement filamenteux ; les filaments pouvant atteindre jusqu'à 10 mm. La description du processus de formation du biofilm sur la paroi des collecteurs peut être affinée. Les 2 étapes présentées précédemment peuvent être subdivisées selon le schéma ci-dessous (Figure 16).

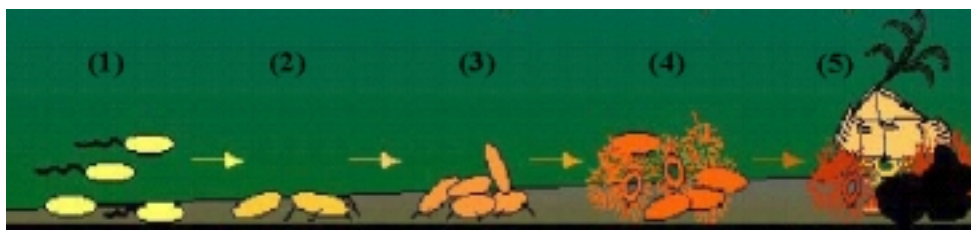


Figure 16 : étapes de formation du biofilm (<http://www.personal.psu.edu/faculty/j/e/jel5/biofilms>)

Les phases 1, 2 et 3 correspondent respectivement à l'adsorption réversible, irréversible et à la division cellulaire. Aux phases d'adsorption très rapides (quelques minutes), succèdent les divisions et croissances cellulaires qui, en quelques jours, permettent la colonisation du support. A ce stade, la paroi est, au niveau de la ligne de battement des eaux, recouverte d'un film bactérien. Les bactéries synthétisent alors la matrice d'EPS (phase 4) qui sera éventuellement colonisée par d'autres organismes (phase 5).

Le réseau d'assainissement est, de part ces propriétés chimiques et physiques, un milieu adapté à la croissance des biofilms bactériens. L'adéquation entre les besoins des micro-organismes et les propriétés physico-chimiques du réseau explique les croissances importantes de biofilms observées sur les parois des collecteurs. La croissance moyenne en réseau est, selon Guteskunst (1988), de 1,7 à 2,2 g.m⁻².j⁻¹ et de 7 à 30 g.m⁻².j⁻¹ selon Dauber et Novak (1983).

II.1.4.4 Assimilation des micropolluants par les biofilms

Que ce soit en milieu naturel (rivière) ou anthropisé (canalisation du réseau d'assainissement ou d'approvisionnement en eau potable), les biofilms ont la particularité d'incorporer les micropolluants organiques et minéraux présents dans la colonne d'eau. Cette propriété résulte essentiellement de leur morphologie (grande surface d'échange, réseau d'EPS) parfaitement adaptée à la sorption des molécules organiques et éléments métalliques.

➤ *Assimilation des hydrocarbures*

Approche théorique. Les biofilms étant utilisés dans le traitement d'effluents pollués, les cinétiques d'assimilation des polluants organiques ont fait l'objet de nombreux travaux (Cao et Alaerts, 1995 ; Galil, 1994 ; Scott *et al.*, 1995 ; Späth *et al.*, 1998 ; Zhang *et al.*, 1995) et sont désormais bien connues. Ces études ont notamment permis d'évaluer l'influence des paramètres physico-chimiques (température, pH, aération, etc.) sur les cinétiques d'assimilation et de définir les conditions optimales. Actuellement, dans les stations d'épuration où ces paramètres sont contrôlés et fixés de manière optimum, des rendements de dépollution de près de 90 % sont obtenus (Galil, 1994). Le mode de fixation de la biomasse, c'est à dire suspendue (boue activée) ou fixée, n'influe pas sur ce rendement, mais agit sur la nature de la dépollution. En effet, l'élimination de polluants peut se faire selon deux voies principales : la biosorption et la biodégradation (Späth *et al.*, 1998). La biosorption est le phénomène majoritaire. Dans le cas des films bactériens fixés, 50 % des hydrocarbures sont extraits de l'effluent par attachement à la biomasse (Galil, 1994). Pour la boue activée, cette fraction n'est que de 10 %. Les biofilms fixés peuvent ainsi accumuler 6,5 fois plus d'hydrocarbures que la boue activée qui ne peut emprisonner que 40 mg.g⁻¹ de matière sèche (Galil, 1994). Cette disparité résulte des différences morphologiques des colonies bactériennes. La biomasse suspendue s'organise en petits agrégats (jusqu'à 1 mm) tandis que les films bactériens fixés produisent une croûte continue et épaisse (3 à 5 mm) très spongieuse. Ce caractère spongieux est principalement induit par les EPS qui sont responsables de la majorité de la biosorption de micropolluants organiques (Scott *et al.*, 1995). Il a, par exemple, été montré que 60 % des BTEX (Benzène, Toluène et Xylène) adsorbés sont retrouvés dans la couche d'EPS. La partie restante est adsorbée sur le mur de cellule (membrane cytoplasmique) ou même dans le cytoplasme (Späth *et al.*, 1998). Bien que l'adsorption soit le processus dominant (Zhang *et al.*, 1995), une fraction importante, de l'ordre de 25 % pour les biofilms fixés, est biodégradée (Galil, 1994). Les molécules telles que

les HAP jouent, dans ce cas, un rôle dans le métabolisme bactérien en agissant comme une source de carbone pour la croissance (Scott *et al.*, 1995).

Les micro-organismes sont plus efficaces dans l'utilisation de substrats dissous dans la phase aqueuse. L'adsorption des composés organiques sur les particules, et en particulier des micropolluants organiques, induit une diminution de leur biodisponibilité. La lenteur du phénomène de sorption / désorption limite le retour par diffusion des micropolluants vers l'eau, et, de ce fait, constitue le facteur limitant à l'activité microbiologique. Le taux de biotransformation à la surface des biofilms est alors contrôlé par la désorption et non par l'activité des bactéries (Zhang *et al.*, 1995).

Application au réseau d'assainissement. Les phénomènes de transfert de micropolluants entre la colonne d'eau et les biofilms, utilisés dans les stations d'épuration, se produisent naturellement dans la plupart des systèmes aquatiques. Ainsi, même au sein des canalisations du réseau d'approvisionnement en eau potable où transitent des effluents faiblement pollués, se développent des biofilms. Ces structures sont à l'origine d'une diminution des teneurs en micropolluants de la colonne d'eau puisqu'elles concentrent dans leur biomasse une partie des micropolluants dissous. Inversement, lorsque les conditions physico-chimiques du milieu deviennent trop hostiles à la prolifération de ces micro-organismes (injection de chlore), on observe une augmentation significative des teneurs en HAP (Maier *et al.*, 2000). Ce phénomène s'explique par le relargage des hydrocarbures accumulés dans la biomasse cellulaire lors de la mort des biofilms induite par la modification des conditions du milieu. Un phénomène analogue est observé dans les collecteurs des réseaux d'assainissement. Selon les travaux de Michelbach (1995), la concentration totale en HAP mesurée dans les biofilms prélevés dans le réseau d'assainissement, est de l'ordre de $6,4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Sur le même site, les concentrations en HAP dissous et particulaires sont respectivement de $7,2 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ et $9,4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Les teneurs en HAP des biofilms sont donc du même ordre de grandeur que celle des MES et significativement plus importantes que celle mesurées dans la fraction dissoute. Ces observations confirment donc le phénomène de transfert et d'accumulation des HAP de la phase dissoute vers les biofilms.

➤ *Assimilation des métaux*

Approche théorique. Les biofilms ont la capacité d'incorporer de grandes quantités de métaux. Cette propriété est utilisée dans le traitement des eaux usées domestiques et industrielles présentant généralement des teneurs importantes en métaux. De ce fait, et tout comme pour les hydrocarbures, les propriétés de sorption des métaux par les biofilms ont fait l'objet de nombreux travaux et les processus d'adsorption sont connus. Contrairement aux micropolluants organiques dont une fraction est biodégradée par les microorganismes, dans le cas des métaux, seul le processus d'adsorption intervient. Lorsque les biofilms sont exposés à une solution contenant des métaux, il s'établit rapidement un équilibre entre la biomasse et les micropolluants en solution (Späth *et al.*, 1998). Selon les métaux, le point de saturation des biofilms varie. Ainsi par exemple, les points de saturation des biofilms sont respectivement pour le Cd et le Zn de 60 et 40 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de matière sèche (Späth *et al.*, 1998). Comme pour les HAP, il semble que les EPS soient les structures principalement impliquées dans la fixation des métaux. En effet, le réseau d'EPS, dont les molécules contiennent des groupes anioniques, chélate de manière efficace beaucoup de métaux (Cd, Cu, Cr et Pb) (Decho, 2000). La capacité de fixation des réseaux d'EPS est, par ailleurs, influencée par son état physique. Son affinité pour un ion donné peut varier significativement en fonction de son état physique (état de gel, état baveux) (Decho, 2000). Cependant, la littérature n'est pas unanime sur la prédominance du réseau d'EPS dans la fixation des métaux par les biofilms.

Späth *et al.* (1998) estime, par exemple, que 80 % du Cd fixé par les biofilms est contenu dans la fraction cellulaire. Il conclut donc sur la nécessité de considérer l'ensemble du système (film et EPS) pour évaluer les phénomènes de sorption des biofilms.

Application au réseau d'assainissement. D'importantes quantités de métaux transitent dans les collecteurs des réseaux d'assainissement. Ces flux métalliques ont été caractérisés dans le réseau d'assainissement unitaire du bassin versant du quartier du Marais à Paris (Garnaud, 1999). Les concentrations métalliques des eaux usées collectées par temps sec à l'exutoire ont été mesurées. Les concentrations totales (dissous et particulaire) en Cd, Cu, Pb et Zn ont respectivement été mesurées à 0,2, 77, 9 et 182 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour le mois de janvier et à 0,3, 79, 13 et 161 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour le mois de mars (Garnaud, 1999). Les biofilms fixés aux parois des canalisations des réseaux d'assainissement, et en particulier des réseaux unitaires, sont donc au contact d'effluents fortement chargés en métaux. Cette position, combinée à leur grande affinité pour les cations (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , etc.), permet à ces microorganismes d'adsorber et d'accumuler rapidement de grandes quantités de métaux (Gutekunst, 1988). Roth et Lemmer (1994) ont mesuré, au sein de biofilms collectés dans le réseau, des teneurs en Cr et Ni respectivement de 1940 et 1030 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Michelbach (1995) a, quant à lui, mesuré des teneurs en Cu, Pb, Zn, Ni et Cd respectivement de 174, 143, 1000, 23 et 2,38 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ms (Michelbach, 1995 ; Michelbach et Wöhrle, 1994).

II.1.4.5 Intérêt de l'étude des biofilms

➤ *Les biofilms : un système polluo-indicateur*

Les capacités de concentration de micropolluants des biofilms combinées à leur croissance rapide et à leur facilité d'échantillonnage en font un outil parfaitement adapté à l'étude de la pollution (Fuchs *et al.*, 1996). Ces communautés aquatiques sont donc régulièrement utilisées comme système polluo-indicateur (Fuchs *et al.*, 1996). Ainsi, Roth et Lemmer (1994) caractérisent qualitativement les flux de micropolluants transitant dans le réseau d'assainissement en s'appuyant essentiellement sur l'analyse des biofilms. Ils estiment que les biofilms fixés sur les parois des canalisations révèlent l'histoire de la contamination et permettent de tracer les sources. De plus, Fuchs *et al.* (1996), dans son étude de la pollution métallique de la rivière Alb (Allemagne), souligne la faible variabilité des teneurs mesurées dans les biofilms (20-30 %) comparativement à celle des autres échantillons (sédiments, MES). Cette dernière propriété confirme la pertinence de l'utilisation des biofilms dans l'optique d'une caractérisation qualitative de la pollution de fond d'une colonne d'eau.

➤ *Contribution des biofilms à la pollution de temps de pluie*

Durant les périodes de temps sec, les biofilms croissent sur la paroi du réseau et incorporent de grandes quantités de micropolluants organiques et minéraux (Michelbach, 1995 ; Michelbach et Wöhrle, 1994). Les hautes charges polluantes, résultant de leur aptitude à concentrer les contaminants, leur confèrent un potentiel toxique important. Lors d'évènements pluvieux, l'augmentation du débit induit un accroissement du taux de cisaillement à l'interface biofilm / colonne d'eau susceptible d'éroder la couche de biofilm. La masse de biofilm érodée peut atteindre, dans certains cas, 80 g.m^{-2} (Michelbach et Wöhrle, 1992). Les biofilms contribuent donc significativement à la pollution organique de temps de pluie. Michelbach et Wöhrle (1992) estiment même que les particules en suspension présentes dans les eaux usées de temps de pluie sont constituées à 30 % de biofilms en suspension.

II.2 La colonne d'eau usée

II.2.1 Nature des eaux usées

Dans un réseau d'assainissement unitaire, les eaux transitant dans les collecteurs, appelées « eaux usées », proviennent de 4 sources distinctes : les activités domestiques (sanitaires, cuisines, etc.), le nettoyage de la voirie, les activités professionnelles (restauration et artisanat) et les eaux claires comprenant les fuites du réseau d'eau potable et non potable, les infiltrations et l'utilisation des réservoirs de chasse (Gromaire, 1998). Les volumes d'eau usée transitant dans le réseau varient au cours de la journée. Cette variation, illustrée par la Figure 17, traduit les fluctuations de l'activité humaine en fonction de l'heure : le débit est faible durant la nuit, augmente sensiblement de 7 à 11 heures avant de diminuer lentement jusqu'à 1 heure du matin.

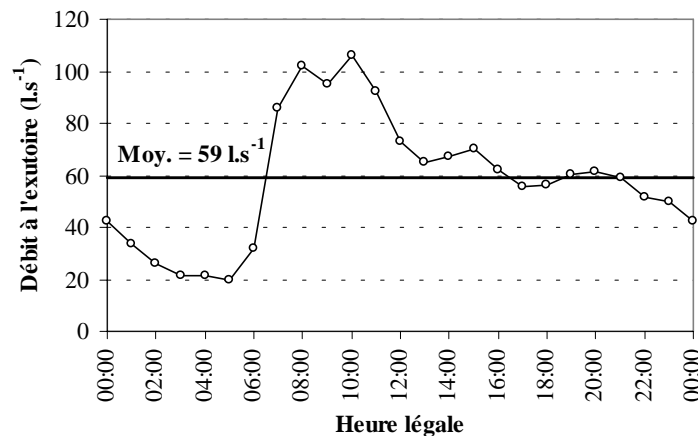


Figure 17 : évolution du débit d'eau usée à l'exutoire du bassin versant du Marais à Paris au cours de la journée (Garnaud, 1999)

Un phénomène similaire est observé pour les concentrations en matières en suspension (MES). Les concentrations en MES sont minimales de 3 à 6 heures du matin (comprises entre 40 et 80 mg.l⁻¹) et maximales entre 8 et 11 heures (comprises entre 200 et 250 mg.l⁻¹) (Gromaire, 1998).

II.2.2 Micropolluants associés aux eaux usées

II.2.2.1 Les hydrocarbures dans les eaux usées

Dans le cadre des études menées sur le quartier du Marais (Paris), des échantillons d'eaux usées ont été prélevés à l'exutoire du bassin versant (Gonzalez, 2001 ; Moilleron *et al.*, 2002). Le Tableau 12 synthétise les teneurs en hydrocarbures mesurées sur les fractions dissoute et particulaire de ces échantillons.

Tableau 12 : hydrocarbures aliphatiques et aromatiques mesurés dans les fractions dissoute et particulaire des eaux usées de temps sec prélevées à l'exutoire du bassin versant du Marais (Paris)

			d10	d50	d90
(Moilleron <i>et al.</i> , 2002)	HC ali	Dissous (µg.l ⁻¹)	13	35	294
		Particulaire (µg.g ⁻¹)	255	716	2713
(Gonzalez, 2001)	HAP totaux	Dissous (ng.l ⁻¹)	< 1	< 1	973
		Particulaire (ng.g ⁻¹)	< 10	< 10	10270

Nous constatons que les valeurs obtenues par Moilleron *et al.* (2002) et Gonzalez (2001) sont extrêmement fluctuantes. Dans le cas des hydrocarbures aliphatiques, les rapports d90/d10 sont de 23 et 11 respectivement pour les fractions dissoute et particulaire. Dans le cas des HAP, cette fluctuation est encore plus prononcée puisque ces ratios sont, pour les 2 fractions, supérieurs à 1000. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus sur d'autres bassins versants urbains permettrait de confirmer le caractère fluctuant de la pollution en hydrocarbures. Malheureusement, à notre connaissance, aucun article ne traite de la pollution en hydrocarbures des eaux usées de temps sec ; les études se focalisant préférentiellement sur la pollution des eaux usées de temps de pluie dont l'impact environnemental est aujourd'hui unanimement reconnu (thématique des Rejets Urbains de Temps de Pluie).

II.2.2.2 Les métaux lourds dans les eaux usées

Dans le cadre des expérimentations menées sur le quartier du Marais, Garnaud (1999) a estimé les concentrations totales en Zn, Pb, Cu et Cd à, respectivement, 182, 9, 77 et 0,2 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (Tableau 13).

Tableau 13 : métaux lourds ($\mu\text{g.l}^{-1}$) mesurés dans les eaux usées prélevées dans les réseaux d'assainissement de différentes communes

	Zn	Pb	Cu	Cd
Paris (Marais) ¹	182	9	77	0,2
Paris (collecteur des Coteaux) ²	250-570	19-80	-	0,4-10
Cachan ³	250	18	86	1,0
Joinville ³	410	26	83	1,0
Nancy ⁴	117	13	51	-

1 : Garnaud (1999) ; 2 : Gromaire (1998) ; 3 : Rapport DSEA ; 4 : Laurensot (1998).

Des concentrations du même ordre de grandeur ont été mesurées dans les collecteurs de la ville de Nancy (Laurensot, 1998). Par contre, des concentrations légèrement supérieures ont été mesurées dans les réseaux d'assainissement de Cachan et Joinville (DSEA, 1995). Cette différence est vraisemblablement liée à une activité industrielle plus intense dans ces communes situées en périphérie de Paris (Garnaud *et al.*, 2001).

III TRANSPORT : DE L'ATMOSPHERE AU RESEAU D'ASSAINISSEMENT

Les polluants émis par les diverses sources peuvent être introduits dans le compartiment atmosphérique ou directement déposés sur les surfaces urbaines. Quel que soit leur mode d'introduction dans l'environnement, ces polluants seront, en partie, introduits dans le réseau lors des événements pluvieux. En effet, la pluie, avant de pénétrer dans le réseau d'assainissement, lessive l'atmosphère, corrode les différentes surfaces urbaines (toitures et façades de bâtiments) et entraîne les dépôts accumulés par temps sec sur les surfaces imperméables (toitures, chaussées, trottoirs) (Figure 18). Outre les ruissellements de surfaces, les apports directs dans le réseau, c'est-à-dire les effluents tels que les rejets domestiques, industriels ou de garages, constituent une voie d'introduction importante de polluants dans le réseau.

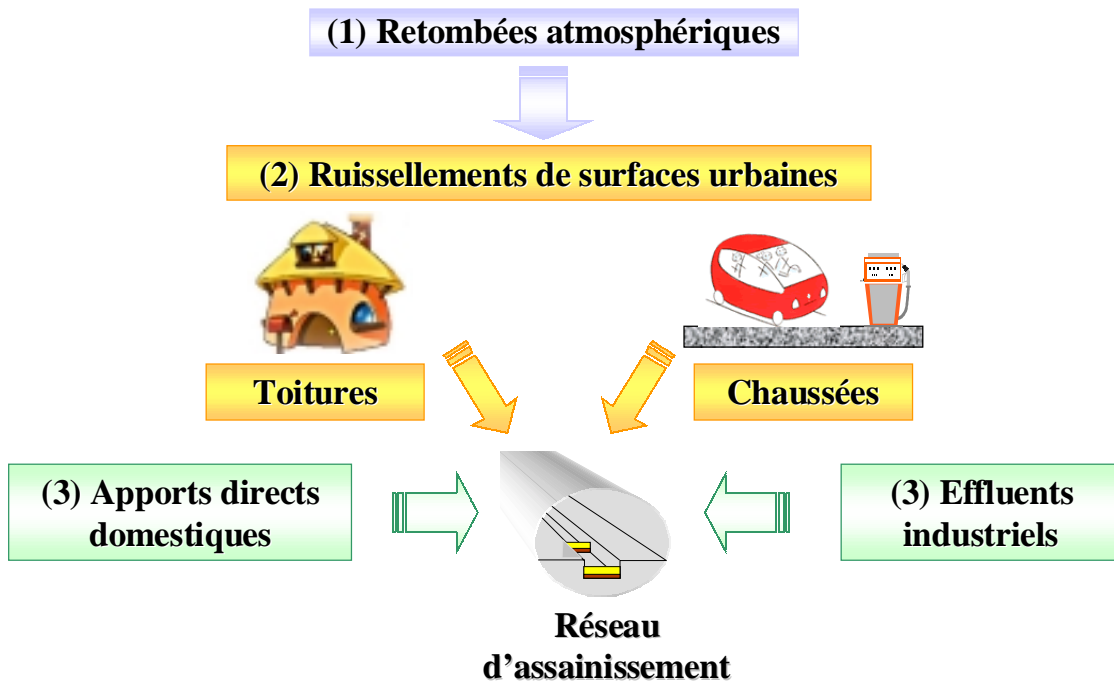


Figure 18 : transport des micropolluants en milieu urbain

Dans le cadre de ce travail, nous avons introduit le concept de « Voie d'Introduction dans le Réseau d'Assainissement » (VIRA) pour désigner les ruissellements de chaussées et de toitures ainsi que les apports directs. Dans les paragraphes suivants, seront considérés successivement les retombées atmosphériques, les ruissellements de chaussées et de toitures.

III.1 Le compartiment atmosphérique

III.1.1 Importance environnementale des retombées atmosphériques

L'atmosphère représente un compartiment essentiel du cycle de l'eau. Il constitue un récepteur géochimique et un milieu de transport préférentiel pour de nombreux micropolluants. La présence de divers éléments (aérosols, métaux, hydrocarbures, micro-organismes, etc.) dans l'atmosphère résulte de processus naturels (érosion des sols, émissions foliaires, volcanisme, feux de forêt, aérosols marins, etc.) et anthropiques (trafic automobile, chauffage domestique, usines d'incinération d'ordures ménagères, industries diverses, etc.). La majorité des polluants émis par ces sources est transportée par les aérosols (Koutrakis, 1984) et est déposée sur le sol via les retombées atmosphériques. On distingue 2 types de

retombées atmosphériques : les retombées sèches et les retombées humides. Le dépôt sec est fortement influencé par la granulométrie des particules (Bidleman, 1988). Les grosses particules remises en suspension depuis le sol n'atteignent pas le haut de la troposphère. Elles sont inefficacement lessivées par les précipitations et sont donc essentiellement déposées via les retombées sèches (Galloway *et al.*, 1982). Les retombées humides se déposent selon 2 processus distincts d'élimination des aérosols : le « rain out » et le « wash out ». Le « rain out » désigne le processus de capture des particules par les gouttelettes des nuages en cours de formation (Flament, 1985). Les aérosols fins et les gaz, transportés dans le troposphère, sont ainsi incorporés dans les gouttes de pluie (Galloway *et al.*, 1982). Le « wash out » désigne le phénomène de piégeage des aérosols pendant la pluie qui s'effectue par capture à la suite de chocs ou par entraînement de l'air déplacé lors de la chute des gouttes (Flament, 1985 ; Golomb *et al.*, 1997a).

III.1.2 Evaluation des retombées atmosphériques en milieu urbain

III.1.2.1 Flux d'hydrocarbures

Les équipes de recherche s'intéressant aux flux atmosphériques d'hydrocarbures se focalisent généralement sur les HAP dont la toxicité et la persistance dans l'environnement sont supérieures à celles des hydrocarbures aliphatiques (I.1.2 et I.1.3). Ainsi, seules quelques études sur les distributions aliphatiques des aérosols ont été réalisées (Aboul-Kassim et Simoneit, 1995 ; Colombo *et al.*, 1999 ; Hillery *et al.*, 1998), et il n'existe pas de travaux concernant les flux de retombées atmosphériques en hydrocarbures aliphatiques. Dans le cas des HAP, les travaux de recherche sont plus nombreux mais les différences d'approche - molécules dosées, matrices considérées (aérosols, particules, gaz, etc.) - rendent difficile l'inter-comparaison des résultats. Le Tableau 14 regroupe les flux de retombées atmosphériques totales en HAP mesurés dans des zones plus ou moins urbanisées.

Tableau 14 : flux de dépositions atmosphériques ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$) en HAP en zones plus ou moins urbanisées

Références	Zone à faible urbanisation				Zone fortement urbanisée			
	(Golomb <i>et al.</i> , 1997b)	(Leister et Baker, 1994)	(Dickhut et Gustafson, 1995)	(Horstmann et McLachan, 1998)	(Halsall <i>et al.</i> , 1997)	(Ollivon <i>et al.</i> , 2002)		
Sites	EU	EU	EU	EU	All.	GB	GB	France
A	10	4	2	1		24	12	2
Acen	5	2				69	101	1
Acyl	5	3						
B[a]A						74	64	13
B[b]F					19	97	81	18
B[k]F					5			8
Biphenyl	4	8						
B[a]P					7	110	80	9
B[e]P					8			
B[ghi]Per	29	4	13	11	6	99	76	12
Chry	99	10	17	12		118	101	27
Cor					6	47	28	
D[a,h]A								1
DBT	35	13						
F	50	23	4			92	95	7
Fluo	129	24	31	24	28			48
IP								9
N	207	240						
P	215	42	21	19	32	318	331	31

Tableau (suite)

Références	Zone à faible urbanisation				Zone fortement urbanisée			
	(Golomb <i>et al.</i> , 1997b)	(Leister et Baker, 1994)	(Dickhut et Gustafson, 1995)	(Horstmann et McLachan, 1998)	(Halsall <i>et al.</i> , 1997)	(Ollivon <i>et al.</i> , 2002)		
Sites	EU	EU	EU	EU	All.	GB	GB	France
Per	12	3						
Pyr	98	17	35	20	16	228	130	48
Σ HAP	898	393	123	87	127	1276	1099	234

Avec : All = Allemagne ; EU = Etats-Unis ; GB = Grande-Bretagne. **Avec** : A = anthracène ; Acen = acenaphtène ; Acyl = acenaphylène ; B[a]A = benzo[a]anthracène ; B[b]F = benzo[b]fluoranthène ; B[k]F = benzo[k]fluoranthène ; B[a]P = benzo[a]pyrène ; B[e]P = benzo[e]pyrène ; B[ghi]Per = benzo[ghi]perylène ; Chry = chrysène ; Cor = coronène ; D[a,h]A = dibenzo[a,h]anthracène ; DBT = dibenzothiophène ; F = fluorène ; Fluo = fluoranthène ; IP = indéno(1,2,3-cd)pyrène ; N = naphtalène ; P = phénanthrène ; Per = perylène ; Pyr = pyrène.

Ce tableau met en exergue la grande variabilité des valeurs de flux entre les différents travaux. A titre d'exemple, les flux de HAP totaux rapportés par Halsall *et al.*, en 1997, (Grande-Bretagne) sont 5 fois supérieurs à ceux mesurés par Ollivon *et al.* en 2002 (France). Par ailleurs, l'étude menée par Golomb *et al.* (1997b) autour de la baie du Massachusetts (Etats-Unis) montre que les flux mesurés sur des sites géographiquement proches (<100 km) et aux caractéristiques voisines (sites semi-urbain / rural) peuvent présenter des différences importantes (900 et 400 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$).

III.1.2.2 Flux métalliques

Ces dernières années, de nombreuses études visant à évaluer la contribution des sources anthropiques (trafic automobile, chauffage résidentiel, usine d'incinération d'ordures ménagères, etc.) à la pollution métallique de l'atmosphère ont été menées. L'estimation de l'impact anthropique nécessitant une connaissance précise des niveaux de pollution de fond, un nombre important de sites de collecte a été implanté dans des zones faiblement urbanisées (rurale / semi-rurale). La première partie du Tableau 15 synthétise les valeurs de flux métalliques mesurés dans ces différentes zones. Si l'on excepte quelques valeurs atypiques - Cd mesuré par Sweet *et al.* (1998) et Zn mesuré Mignon *et al.* (1997) - il apparaît que la pollution métallique de fond est assez homogène dans les pays d'Amérique du Nord et d'Europe. Cette variabilité modérée est illustrée par des coefficients de variation relativement faibles, c'est-à-dire compris entre 20 et 87 % (cas du Cr exclu). La seconde partie du Tableau 15 résume les valeurs de flux mesurés dans des zones urbaines d'Europe, d'Amérique du Nord et de Chine. Globalement, les variations de flux entre les différentes études sont plus importantes ($7 < CV < 118$ %). Nous pouvons citer comme exemples les cas du Cd et du Pb. Les flux de Cd observés à Paris par Garnaud *et al.* (2001) sont, en effet, 15 à 20 fois supérieurs à ceux mesurés en Chine et dans le sud-ouest de la France par Wong *et al.* (2003) et Maneux *et al.* (1999). Dans le cas du Pb, Maneux *et al.* (1999) et Golomb *et al.* (1997a) rapportent des flux inférieurs à $4000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ alors que Vukmirovic *et al.* (1997) et Garnaud *et al.* (2001) ont respectivement mesuré des flux de 23000 et 39000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$. Les variations de la pollution métallique résultent vraisemblablement de la proximité de sources métalliques différentes entre les sites urbains.

Tableau 15 : flux atmosphériques d'éléments métalliques ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$) mesurés en zones plus ou moins urbanisées

	Références	Sit	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	V	Zn
Zones faiblement urbanisées	(Lawlor et Tipping, 2003)	GB	160000	1300		80			1200			2200	1200	2400			4700			7200
		GB	65000	980		30			640			1200	320	1000			1600			2800
	(Garnaud <i>et al.</i> , 2001)	F				80			2600					2700						16500
	(Ridame <i>et al.</i> , 1999)	F				55			1050	13700		6400	400	900						5150
	(Hovmand et Kemp, 1998)	Da				52	70	250	860	67800		6600	300	1300					460	10500
		Da				33	30	230	710	98400		3400	250	1500					410	9000
	(Injuk <i>et al.</i> , 1998)	Bel							2440	2030	79000		1300	1680	5490	230	1020	3860	910	7370
		EU					458*		208	3100			4200	800	1470	572			338	8800
	(Sweet <i>et al.</i> , 1998)	EU					452*		202	1870			2810	610	1590	572			141	6000
		EU					494*		1063	4150			4500	740	1780	725			600	16500
(Migon <i>et al.</i> , 1997)	F					66	128		2190				1351	3139					80300*	
(Berg <i>et al.</i> , 1994)	Nv			571	83	37	187	1340	20317	48	1675	858	2100	63		921		573	4865	
	Moyenne		112500	1140	571	60	66	654	1812	55843	48	3429	774	2114	63	525	2060	3860	490	8608
	CV (%)		60	20	-	35	67	130	59	67	-	58	61	60	-	40	87	-	49	52
Zones fortement urbanisées	(Wong <i>et al.</i> , 2003)	Ch.				70	190	6430	18600	555000		8980	8350	12700				2090	104000	
		F				340			7900					32500					71100	
	(Garnaud <i>et al.</i> , 2001)	F				1090			24700					39100					112900	
		F				200			9400					30500					46100	
	(Maneux <i>et al.</i> , 1999)	F				90			1480				1420	3610					14070	
		F				50			770				650	3190					14400	
	(Golomb <i>et al.</i> , 1997a)	EU	22000	26		260	76	2900	2400	160000		3700	1700	2300	42	18			7600	
		EU	13000	19		280	40	2500	2600	130000		3100	1400	1400	38	29			8000	
	(Vukmirovic <i>et al.</i> , 1997)	Yg							17900					23000						44200
		Moyenne		17500	23	-	298	102	3943	8481	281667	-	5260	2704	15663	40	24	-	-	2090
	CV (%)		36	22	-	113	77	55	104	84	-	62	118	96	7	33	-	-	-	87

Avec : Bel. = Belgique ; Ch. = Chine ; Dan. = Danemark ; EU = Etats-Unis ; F = France ; GB = Grande-Bretagne ; Nv. = Norvège ; Yg = Yougoslavie. * Valeurs non prises en compte dans le calcul des moyennes et coefficients de variation.

III.2 Les ruissellements urbains

Les ruissellements de surfaces urbaines constituent le mécanisme prioritaire d'introduction de micropolluants organiques et minéraux dans le réseau d'assainissement (Latimer *et al.*, 1990 ; Moilleron *et al.*, 2002 ; Ngabe *et al.*, 2000 ; Pagotto, 1999 ; Wüst *et al.*, 1994 ; Xanthopoulos et Hermann, 1992). Les concentrations en micropolluants observées dans les eaux de ruissellements sont fortement supérieures à celles des eaux pluviales (Wüst *et al.*, 1994 ; Xanthopoulos et Hahn, 1990). Ces différences sont liées, d'une part, au « flush effect », c'est-à-dire au processus de lessivage des surfaces drainées par la pluie et, d'autre part, à l'érosion des matériaux constitutifs des surfaces (Bomboi et Hernandez, 1991 ; Bouloubassi et Saliot, 1993 ; Krein et Schorer, 2000 ; Ngabe *et al.*, 2000 ; Xanthopoulos et Hermann, 1992).

III.2.1 Les ruissellements de chaussées

III.2.1.1 Le lessivage de temps de pluie

➤ Concentration en micropolluants

Les hydrocarbures. Ces 20 dernières années, différentes équipes de recherche ont mesuré les concentrations en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques des eaux de ruissellement de chaussées. Le Tableau 16 synthétise les diverses concentrations rapportées dans la littérature. Ce tableau se subdivise en 3 parties correspondant aux 3 principaux types de chaussées considérées dans les travaux : les rues, les autoroutes et les parkings.

Tableau 16 : synthèse des concentrations en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques mesurées dans les eaux de ruissellement de chaussées

Ruissellements	Méthodes	Ali en µg.l ⁻¹	HAP en µg.l ⁻¹	Références
Rue (France)	GC-SM	110-219	0,001-0,22	(Gonzalez <i>et al.</i> , 2000)
Rue (All)	GC-SM	-	2,6	(Krein et Schorer, 2000)
Rue (EU)	GC-FID	-	5,6	(Ngabe <i>et al.</i> , 2000)
Rue (EU)	GC-FID	-	3,3-54,3	(Walker <i>et al.</i> , 1999)
Rue (All)	HPLC	-	2-15	(Xanthopoulos et Hermann, 1992)
Rue (Esp)	GC-FID	400-1154	15-36	(Bomboi et Hernandez, 1991)
Rue (All)	-	-	2,9-3,1	(Xanthopoulos et Hahn, 1990)
Rue (EU)	GC-FID	600-2040	-	(Brown <i>et al.</i> , 1985)
Rue (EU)	GC-FID	560-5700	-	(Hoffman et Quinn, 1984)
Rue (GB)	GC-FID	360-1100	5,8-18,2	(Gavens <i>et al.</i> , 1982)
Rue (France)	IR	1300-12000	-	(Astruc <i>et al.</i> , 1979)
Autoroute (EU)	GC-FID	-	40-3800	(Ngabe <i>et al.</i> , 2000)
Autoroute (Suède)	HPLC	2200	560 ^b	(Lindgren, 1998)
Autoroute (EU)	GC-FID	1500-5500	-	(Hoffman <i>et al.</i> , 1985)
Parking (EU)	GC-FID	25-211 ^a	-	(Latimer <i>et al.</i> , 1990)
Parking (EU)	-	3940-19710	-	(Owe <i>et al.</i> , 1982)

a : concentration en mg/g ; b : Σ de 11 HAP – Avec : All = Allemagne ; Esp = Espagne ; GB = Grande-Bretagne.

Le Tableau 16 met en exergue l'hétérogénéité des concentrations en hydrocarbures aliphatiques des ruissellements de chaussées. D'une étude à l'autre, les concentrations obtenues varient notablement. Par exemple, les concentrations mesurées par Gonzalez *et al.*

(2000) à Paris - comprises entre 110 et 220 $\mu\text{g.l}^{-1}$ - sont largement inférieures à celles rapportées par Bomboï et Hernandez (1991), en Espagne, et par Gavens *et al.* (1984), au Royaume-Uni, qui sont comprises entre 400 et 1200 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Ces divergences résultent probablement des différences d'activités présentes autour des divers sites, mais aussi de l'hétérogénéité des protocoles expérimentaux - principalement l'échantillonnage - employés dans les différents travaux. Malgré ces variations, ces 20 années d'étude permettent d'estimer l'ordre de grandeur des concentrations en hydrocarbures aliphatiques de ce type d'échantillons. Si l'on exclut les valeurs d'Astruc *et al.* (1979) et Hoffman et Quinn (1984) qui sont significativement supérieures à celles des autres auteurs, l'ensemble des concentrations est inclus entre 100 et 2100 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Les concentrations mesurées sur les axes autoroutiers hautement fréquentés - comprises entre 1500 et 5500 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (Hoffman *et al.*, 1985 ; Lindgren, 1998) - sont voisines de celles mesurées sur les chaussées classiques. Et, compte tenu de la variabilité des concentrations, il est impossible de conclure sur une quelconque augmentation des concentrations sur ce type d'axes routiers. Enfin, les résultats obtenus par Owe *et al.* (1982) - concentrations incluses entre 3900 et 19800 $\mu\text{g.l}^{-1}$ - laissent penser que les conditions de circulation sur les parkings sont propices à l'accumulation d'hydrocarbures aliphatiques.

De la même manière que pour les hydrocarbures aliphatiques, les concentrations en HAP mesurées dans les eaux de ruissellement de chaussées varient notablement d'une étude à l'autre (Tableau 16). A titre d'exemple, Gonzalez *et al.* (2000), Krein et Schorer (2000), Ngabe *et al.* (2000) et Xanthopoulos et Hahn (1990) ont observé des concentrations inférieures à 6 $\mu\text{g.l}^{-1}$ tandis que Walker *et al.* (1999) et Bomboï et Hernandez (1991) ont mesuré des concentrations pouvant respectivement atteindre 54 et 36 $\mu\text{g.l}^{-1}$. De la même manière que pour les composés aliphatiques, des activités humaines différentes autour des sites de prélèvement et des procédures d'échantillonnage hétérogènes sont probablement à l'origine de ces variations. Il est possible, en s'appuyant sur ces différents travaux, d'évaluer l'ordre de grandeur des concentrations en HAP dans les eaux de ruissellement de rues. En effet, si l'on excepte les valeurs extrêmes (Gonzalez *et al.*, 2000 ; Walker *et al.*, 1999), l'ensemble des valeurs est compris dans l'intervalle 2-36 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Les concentrations en HAP mesurées dans les eaux ruisselées sur les axes autoroutiers sont supérieures à celles des ruissellements de rues. Ngabe *et al.* (2000) et Lindgren (1998), dont les travaux concernent des tronçons autoroutiers aux Etats-Unis et en Suède, ont, en effet, mesuré des concentrations pouvant respectivement atteindre 3800 et 560 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Les conditions de circulation de ces axes - trafic dense et rapide - sont vraisemblablement à l'origine de cette accumulation importante de composés aromatiques sur les voies.

Les métaux lourds. Ces dernières années, de nombreuses études ont porté sur la caractérisation de la pollution métallique des ruissellements de chaussées. Le Tableau 17 présente les concentrations en métaux lourds (Cd, Cu, Pb et Zn) obtenues dans divers travaux.

Tableau 17 : synthèse des concentrations en métaux lourds ($\mu\text{g.l}^{-1}$) mesurées dans les eaux de ruissellement de chaussées

Ruissellements	Cd	Cu	Pb	Zn	Références
Rue (France)	0,5	63	138	560	(Garnaud, 1999)
Rue (France)	-	68	109	250	(Laurentsot, 1998)
Rue (All)	6,4	108	311	603	(Xanthopoulos et Hermann, 1992)
Rue (All)	1,9	144	200	236	(Dannecker <i>et al.</i> , 1990)
Rue (Japon)	-	122	133	552	(Murakami et Nakamura, 1990)

Contrairement aux hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, la pollution métallique des ruissellements de chaussées est, d'un site à l'autre, relativement constante. Aucune variation

importante des concentrations en métaux lourds n'a été observée entre les études menées en France (Garnaud, 1999 ; Laurentsot, 1998), en Allemagne (Dannecker *et al.*, 1990 ; Xanthopoulos et Hermann, 1992) et au Japon (Murakami et Nakamura, 1990). De manière globale, la distribution en métaux lourds observée dans les eaux de ruissellement de chaussées est typique des milieux fortement urbanisés : Zn (236-603 $\mu\text{g.l}^{-1}$) > Pb (109-311 $\mu\text{g.l}^{-1}$) > Cu (63-144 $\mu\text{g.l}^{-1}$) > Cd (0,5-6,4 $\mu\text{g.l}^{-1}$) (Tableau 17).

➤ *Distribution des hydrocarbures*

Hydrocarbures aliphatiques. Le Tableau 18 regroupe les valeurs des principaux ratios calculés à partir des distributions aliphatiques observées dans les eaux de ruissellement de chaussées. Ce tableau se scinde en 4 parties correspondant aux 4 types de zones considérées dans les divers travaux : zones rurales, résidentielles, urbaines et zones à trafic automobile dense.

Tableau 18 : synthèse des valeurs des principaux ratios calculés à partir des distributions en hydrocarbures aliphatiques observées dans les eaux de ruissellement de chaussées

Zones	S	L/H	CPI	UCM/R	C17/Prist	C18/Phyt	Prist/Phyt	Références
Rurale	E	0,12	4,44	-	-	-	-	(Bomboi et Hernandez, 1991)
	H	0,24	1,66	-	-	-	-	
Résidence	E	0,28	1,11	13	1,95	1,59	0,69	(Moilleron <i>et al.</i> , 2002)
	H	0,91	1,53	-	>1	≈1	<1	
	E	0,37	1,27	-	-	-	-	(Bomboi et Hernandez, 1991)
	H	0,52	2,15	-	-	-	-	
Urbaine	E	0,32	0,96	7	1,53	1,48	0,49	(Moilleron <i>et al.</i> , 2002)
	H	7,32	2,07	9	1,15	1,03	0,92	(Raoux <i>et al.</i> , 1999)
	E	0,68	0,66	18	1,03	0,96	0,82	(Bomboi et Hernandez, 1991)
	H	1,35	0,70	14	1,06	1,11	1,02	
Trafic dense	E	3,27	0,67	11	3,15	2,03	0,89	(Moilleron <i>et al.</i> , 2002)
	H	0,64	2,04	11	2,04	0,64	0,28	
	E	7,84	1,18	-	-	-	-	(Bomboi et Hernandez, 1991)
	H	2,02	1,46	-	-	-	-	

Avec : S = saison ; E = été ; H = hivers ; L/H = light / heavy compounds ; CPI = Carbon Preference Index ; UCM/R = Unresolved Complex Mixture / Resolved ; Prist = pristane ; Phyt = phytane.

Ce tableau met en évidence le caractère hétérogène des signatures aliphatiques d'un site à l'autre. Selon le type de zone considéré, le rapport L/H varie sensiblement. En zone rurale et résidentielle (Bomboi et Hernandez, 1991 ; Moilleron *et al.*, 2002), ce rapport est inférieur à 1 ($0,12 < L/H < 0,91$) et nous observons une diminution de ce dernier en été. Cette variation saisonnière est attribuable à l'apport important d'hydrocarbures d'origine végétale (C27-C29-C31) durant les périodes où l'activité végétative est maximale (printemps et été). Les rapports L/H calculés dans les diverses zones urbaines sont très fluctuants. A titre d'exemple, Bomboi et Hernandez (1991) et Moilleron *et al.* (2002) rapportent des valeurs comprises entre 0,32 et 1,35 alors que Raoux *et al.* (1999) a calculé un L/H supérieur à 7. Cependant, tout comme pour les zones rurale et résidentielle, une augmentation de ce ratio a été observée en hiver. Enfin, dans les zones caractérisées par un trafic automobile dense, les ratios L/H sont globalement plus importants puisque Bomboi et Hernandez (1991) et Moilleron *et al.* (2002) rapportent des valeurs respectivement comprises entre 2-7,8 et 0,6-3,2. Par ailleurs, il est intéressant de noter que, dans ces zones, l'évolution saisonnière du ratio semble s'inverser.

Outre les rapports L/H, les valeurs des CPI semblent varier en fonction de la zone considérée. La zone rurale se distingue, en effet, des autres zones par un CPI relativement élevé, en particulier en été (CPI = 4,4), qui reflète une contamination végétale (I.1.5.2). Cet apport végétal semble aussi concerner les zones résidentielles puisque l'ensemble des CPI est supérieur à 1 ($1,1 < \text{CPI} < 2,1$). Par contre, dans le cas des zones urbaines et à haut trafic automobile, nous notons que les CPI sont fluctuants ($0,66 < \text{CPI} < 2,07$) et globalement plus faibles.

Quelle que soit l'étude considérée, les chromatogrammes sont caractérisés par la présence d'un UCM important. Les valeurs du ratio UCM/R, compris entre 7 et 18, témoignent de la prédominance de la fraction non résolue. Cette caractéristique met en évidence la contribution marquée des hydrocarbures pétroliers à la pollution des ruissellements de chaussées de toutes les zones (I.1.5.2). De plus, les valeurs des ratios Prist/Phyt, inférieures à l'unité pour la quasi-totalité des études ($0,28 < \text{Prist/Phyt} < 1,02$), semblent confirmer la présence prononcée d'hydrocarbures d'origine anthropique dans les ruissellements de chaussées.

Hydrocarbures aromatiques. Le Tableau 19 synthétise les valeurs des principaux ratios calculés à partir des distributions en HAP observées dans les eaux de ruissellement de chaussées. Ce tableau comporte 2 parties correspondant aux 2 types de voies considérées dans les divers travaux : les autoroutes et les chaussées classiques.

Tableau 19 : synthèse des valeurs des principaux ratios calculés à partir des distributions en HAP observées dans les eaux de ruissellement de chaussées

Type de voies	HAP maj. (%)	L/H	Fluo/Pyr	P/A	BaA/Chry	Références
Autoroutes	Fluo (25)	0,67	2,5	4,0	0,41	(Ngabe <i>et al.</i> , 2000)
	P-Fluo (18-15)	0,72	3,1	2,1	0,85	(Bomboi et Hernandez, 1991)
Chaussées	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 (32)	-	1,3	1,4	-	(Gonzalez <i>et al.</i> , 2000)
	Fluo (20)	0,35	1,5	5,7	0,65	(Xanthopoulos et Hermann, 1992)
	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)

Avec : HAP maj. = HAP majoritaire ; L/H = Light / heavy HAP ; Fluo = fluoranthène ; Pyr = pyrène ; P = phénanthrène ; A = anthracène ; BaA = Benzo[a]Anthracène ; Chry = chrysène

Ce tableau souligne le caractère assez homogène des distributions aromatiques d'une étude à l'autre. En effet, les HAP de haut poids moléculaire sont, sur l'ensemble des sites, majoritaires. Les ratios L/H, compris entre 0,15 et 0,74, illustrent cette prédominance. Parmi les HAP lourds, le fluoranthène, caractéristique des émissions pyrolytiques automobiles (I.1.5.1), a été identifié par l'ensemble des auteurs comme le HAP majoritaire. Selon l'étude considérée, ce composé représente de 15 à 41 % des HAP totaux. Par ailleurs, les valeurs des ratios Fluo/Pyr et P/A sont assez constantes : $1,1 < \text{Fluo/Pyr} < 3,1$ et $1,4 < \text{P/A} < 8,0$. Quel que soit le site, les valeurs de ces 2 ratios sont respectivement supérieures à 1 et inférieures à 10, confirmant la contribution prononcée des HAP d'origine pyrolytique à la pollution des ruissellements de chaussées (I.1.5.1). De la même manière, les valeurs du rapport BaA/Chry, rapportées dans les différents travaux, sont assez homogènes : $0,41 < \text{BaA/Chry} < 0,85$. Ces valeurs, largement inférieures à l'unité, semblent témoigner de la présence de HAP d'origine pétrolières dans les eaux de ruissellement (I.1.5.1).

III.2.1.2 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 (cas du quartier du Marais), consiste en un lavage des caniveaux par ouverture des bornes fontaine et un balayage de tous les déchets visibles vers l'avaloir. Les volumes d'eau utilisé 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 (Figure 19a). L'eau utilisée est prélevée au niveau des bornes fontaine et aucun produit n'est ajouté. La vitesse de déplacement de ces véhicules varie, en fonction des caractéristiques du site à nettoyer, de 1 à 8 km.h⁻¹ et la vitesse moyenne est évaluée à 2 km.h⁻¹ (Garnaud, 1999). La pression des jets d'eau est de 15 bars avec un débit de 8 à 15 m³.h⁻¹. Dans le cas de grandes agglomérations, ce type de lavage est effectué plusieurs fois par semaine (2 à 5 fois par semaine dans le quartier du Marais).

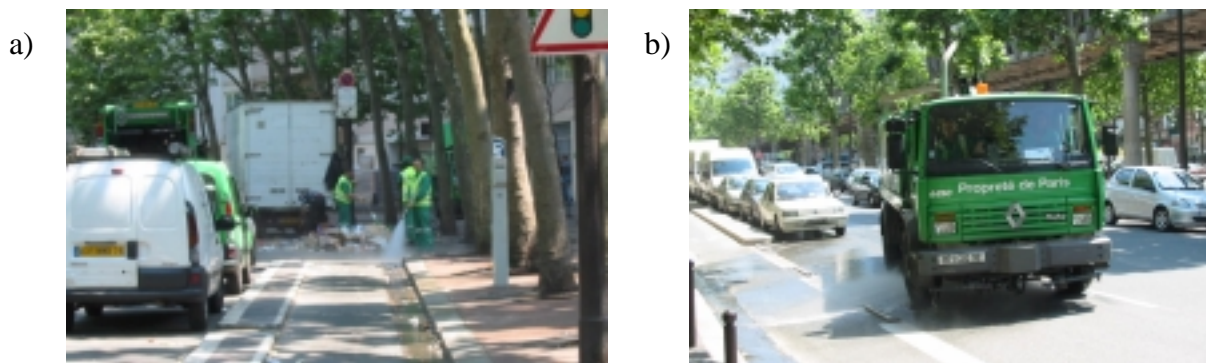


Figure 19 : lavage de la voirie (a) au jet d'eau sous pression et (b) par aspiration mécanique (13^{ème} arrondissement de Paris)

Le lavage par aspiration mécanique est effectué grâce à des aspiratrices de chaussées motorisées équipées d'un gicleur, servant à humecter la chaussée devant l'engin, d'une buse d'aspiration centrale et de 2 brosses rotatives balayant une largeur de 1 à 2 m (Figure 19b). Les déchets ainsi récupérés sont stockés dans une cuve. Ce type d'engin nettoie le caniveau et une largeur de chaussée d'environ 1 m. Dans les grandes villes, le lavage par aspiration est effectué quotidiennement (5 fois par semaine dans le quartier du Marais).

Des expérimentations visant à évaluer l'efficacité du lavage, et en particulier du lavage par jet d'eau, ont été menées sur le quartier du Marais (Bris *et al.*, 1999 ; Garnaud, 1999). L'efficacité a été estimée en comparant les charges surfaciques de MES et métaux avant et après le lavage. La méthode de prélèvement des dépôts de rue, de trottoirs et de caniveaux, employée dans le cadre de ces travaux, consiste en un brossage manuel d'une surface de 1 m² préalablement humidifiée suivi d'une aspiration des particules décrochées. Le descriptif détaillé de la méthodologie figure dans Garnaud (1999) et Bris *et al.* (1999). Cette étude a montré que le lavage par jet d'eau réduisait de 0 à 80 % les charges surfaciques de MES, de Pb, de Cu et de Zn sur la chaussée, le trottoir et le caniveau.

➤ **Micropolluants dans les eaux de lavage de voirie**

Le Tableau 20, qui synthétise les concentrations métalliques totales des eaux de ruissellement issues du lavage de la voirie du bassin versant du Marais, souligne le caractère fluctuant des charges métalliques. Cette variation est illustrée par les rapports d90/d10 compris, pour l'ensemble des métaux, entre 3 et 10. Ces fluctuations sont probablement liées à l'hétérogénéité des procédures de lavage : volume d'eau utilisé, temps et intensité du lavage, etc. (Garnaud, 1999).

Tableau 20 : concentrations métalliques totales ($\mu\text{g.l}^{-1}$) et teneurs en HAP ($\mu\text{g.g}^{-1}$) mesurées dans les eaux de ruissellement de lavage de la voirie dans le quartier du Marais

	Garnaud (1999) (n=16)				Bris <i>et al.</i> (1999) (n=7)
	Cd	Cu	Pb	Zn	HAP
d10	0,06	13	35	148	8
d50	0,20	38	94	212	15
d90	0,55	87	318	537	20

Dans le cas des HAP, le caractère fluctuant semble moins prononcé puisque Bris *et al.* (1999) rapporte des valeurs de d10 et d90 respectivement de 8 et 20 $\mu\text{g.g}^{-1}$; la valeur médiane étant de 15 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

III.2.2 Les ruissellements de toitures

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, estimée à 54,4 % de la surface totale, est sensiblement supérieure à celle occupée par la voirie (23,2 %) et les cours et jardins (22,4 %) (Gromaire, 1998). De ce fait, dans ce type d'environnement urbain, les volumes d'eaux de ruissellement de toitures sont supérieurs aux volumes d'eaux drainés par les autres surfaces (chaussées, cours, jardins). Dans le cas du Marais, il a été estimé que le volume des eaux de toitures représentait 63 % du volume de ruissellement total. Cependant, l'apport de MES et de matières oxydables par les eaux de toitures ne représente que 10 à 40 % des apports totaux ; la majorité pénétrant dans le réseau via les ruissellements de voirie (56 à 62 %) (Gromaire *et al.*, 2001).

Le Tableau 21 synthétise les concentrations en hydrocarbures et métaux lourds mesurées dans les eaux de ruissellement de toitures prélevées sur différents sites.

Tableau 21 : concentrations en hydrocarbures et métaux mesurées dans les eaux de ruissellement de toitures en France, en Allemagne et au Japon

Références	Sites	Type de toiture	Cd $\mu\text{g.l}^{-1}$	Cu $\mu\text{g.l}^{-1}$	Pb $\mu\text{g.l}^{-1}$	Zn $\mu\text{g.l}^{-1}$	Ali $\mu\text{g.l}^{-1}$	HAP ng.l^{-1}
(Gonzalez, 2001)	France (Paris)	Zinc/tuile/ ardoise	-	-	-	-	61-184	16-50
(Förster, 1993)	Allemagne	-	-	-	-	-	-	1-17
(Garnaud, 1999)	France (Paris)	Zinc	4,3	29	162	7930	-	-
		Ardoise	0,4	30	1416	1008	-	-
(Laurentsot, 1998)	Allemagne	Tuiles	0,9	70	462	2436	-	-
		-	-	18	64	3000	-	-

Tableau (suite)

Références	Sites	Type de toiture	Cd µg.l ⁻¹	Cu µg.l ⁻¹	Pb µg.l ⁻¹	Zn µg.l ⁻¹	Ali µg.l ⁻¹	HAP ng.l ⁻¹
(Quek et Förster, 1993)	Allemagne	Zinc	1,4	26	38	43544	-	-
		Tuiles	0,6	355	39	43	-	-
(Mottier et Boller, 1992)	-	-	0,7	27	23	290	-	-
(Xanthopoulos et Hermann, 1992)	Allemagne	-	1,0	24	104	235	-	-
(Murakami et Nakamura, 1990)	Japon	-	-	54	42	728	-	-

Les concentrations en HAP mesurées par Gonzalez (2001) à Paris - comprises entre 16 et 50 ng.l⁻¹ - sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par Förster (1993) sur 5 toits de l'université de Bayreuth (Allemagne) – comprises entre 1 et 17 ng.l⁻¹. Par contre, les concentrations métalliques mesurées par Garnaud (1999), sur le quartier du Marais, figurent parmi les plus hautes. En effet, la contamination métallique des eaux de ce quartier est supérieure à celle mesurée dans d'autres villes françaises - cas de Nancy (Laurentsot, 1998) – ou à celle mesurée dans d'autres pays – cas du Japon (Murakami et Nakamura, 1990). Cependant, des niveaux de contamination similaires ont été observés pour les toitures en zinc à Paris (Garnaud, 1999) et à Bayreuth (Förster, 1993).

IV CONCLUSIONS

Les nombreux travaux de recherche menés ces dernières années ont considérablement accru notre connaissance du stockage et des flux de matière au sein des réseaux d'assainissement. Les diverses équipes de recherche ont établi des typologies des dépôts de réseau et ont, en particulier, finement décrit l'interface eau-sédiment. A travers cette synthèse bibliographique, il apparaît cependant que la plupart de ces études se sont focalisées sur les flux de matière organique par la mesure de paramètres globaux tels que les Matières En Suspension (MES), les Matières Volatiles Solides (MVS), la Demande Biologique en Oxygène à 5 jours (DBO₅) ou la Demande Chimique en Oxygène (DCO). Le panel d'informations concernant les micropolluants organiques et minéraux est beaucoup plus limité. Ce constat est particulièrement saisissant dans le cas de la famille des hydrocarbures puisque les résultats obtenus par Gonzalez (2001) sur le Marais constituent quasiment nos seules références.

L'objectif de ce doctorat est donc d'apporter des informations nouvelles, d'une part, sur la pollution en hydrocarbures et métaux stockée dans les dépôts (dépôt grossier, couche organique, biofilm) et transportée dans la colonne d'eau (phase dissoute et particulaire) et, d'autre part, sur les principales voies d'introduction de ces polluants dans le réseau (ruissellements urbains (chaussées et toitures), lavage de la voirie, apports directs via les effluents domestiques ou industriels). De plus, il semble intéressant de combiner, pour l'ensemble de ces échantillons, l'approche qualitative et l'approche quantitative. Jusqu'à présent, les études sur les micropolluants dans le réseau consistaient principalement en l'évaluation de flux et de stocks. Dans le cadre de ce travail, une description fine des signatures des micropolluants, et particulièrement des hydrocarbures, sera effectuée sur tous nos échantillons en utilisant les nombreux outils précédemment définis lors des travaux menés sur différents types d'échantillons (sédiments marins, pétrole déversé lors de marées noires, pollution atmosphérique, etc.).

BIBLIOGRAPHIE

1. Aboukassim T. et Simoneit B. (1995). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in particulate fallout of Alexandria, Egypt : sources and applications. **Environmental Science and Technology**, 29, 2473-2483.
2. Aceves M. et Grimalt J. (1993). Large and small particle size screening of organic compounds in urban air. **Atmospheric Environment**, 27B, 251-263.
3. 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.
4. Albaigés J., Grimalt J., Bayona J.M., Risebrought R., De Lappe B. et Walker W. (1984). Dissolved, particulate and sedimentary hydrocarbons in a deltaic environment. **Organic Geochemistry**, 6, 237-248.
5. Allen A.G. (2001). Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. **Atmospheric Environment**, 35, 4581-4591.
6. Arnaud P. (1983). Cours de Chimie Organique. **Enseignement de la Chimie**, 1, 505 p.
7. Arthur S. (1996). Near bed solid transport in a combined sewer network. **Thèse de doctorat**, Université de Abertay, 218 p.
8. Artières O. (1987). Les dépôts en réseau d'assainissement unitaire : origine, caractéristiques, pollution, transport. **Thèse de doctorat**, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 209 p.
9. Ashley R.M. et Verbanck M.A. (1996). Mechanics of sewer sediment erosion and transport. **Journal of Hydraulic Research**, 34, 753-769.
10. 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, 79-85.
11. Azimi (2000). Caractérisation des retombées atmosphériques métalliques en milieu urbain: comparaison avec le milieu rural. **Mémoire de DEA**, Université Paris XII, 83p.
12. 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 Alaskan waters, ASTM STP 1219**.
13. Berg T., Royset O. et Steinnes E. (1994). Trace elements in atmospheric precipitation at norwegian background stations (1989-1990) measured by ICP-MS. **Atmospheric Environment**, 28, 3519-3536.
14. Bidleman T.F. (1988). Atmospheric processes. **Environmental Science and Technology**, 22, 361-367.
15. Bjorseth A. et Becher G. (1986). PAH in work atmospheres: occurrence and determination. **CRC Press**, Oslo, 163 p.

16. 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, 599-613.
17. Bomboi M.T. et Hernandez A. (1991). Hydrocarbons in urban runoff: Their contribution to the wastewaters. **Water Research**, 25, 557-565.
18. 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, 145-161.
19. 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.
20. Brombach H. (1981). Probenahme in Abwasserkanal. **Rapport technique UFT**.
21. Brown R.C., Pierce R.H. et Rice S.A. (1985). Hydrocarbon contamination in sediments from urban stormwater runoff. **Marine Pollution Bulletin**, 16, 236-240.
22. 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.
23. Cao Y.S. et Alaerts G.J. (1995). Aerobic biodegradation and microbial population of a synthetic wastewater in a channel with suspended and attached biomass. **Water Science and Technology**, 31, 181-189.
24. Cass G.R. (1998). Organic molecular tracers for particulate air pollution sources. **Trends in Analytical Chemistry**, 17, 356-366.
25. Chiaradia M. et Cupelin F. (2000). Gas-to-particle conversion of mercury, arsenic and selenium through reactions with traffic-related compounds (Geneva)? Indications from lead isotopes. **Atmospheric Environment**, 34, 327-332.
26. Chow T.J., Snyder C.B. et Earl J.L. (1975). Isotope ratios of lead as a pollutant source indicators. **United Nation FAO and International Atomic Energy Association symposium**, Vienne, Autriche, 95-108.
27. 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.
28. 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.
29. 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, 989-998.

30. Crabtree R.W. (1989). Sediments in sewers. **Journal of Ins. Water Env. Management**, 3, 569-578.
31. D'Almeida G.A., Koepke P. et Shettle E.P. (1991). Atmospheric aerosols: Global climatology and radiative characteristics. **A. Deepak publishing**, 126, 561 p.
32. Dannecker W., Au M. et Stechmann H. (1990). Substance load in rainwater runoff from different streets in Hamburg. **The Science of the Total Environment**. 93, 385 - 392.
33. Dauber L. et Novak B. (1983). Quellen und Mengen der Schmutzstoffe in Regenabflüssen einer städtischen Mischkanalisation. **Rapport de l'EAWAG n°927**, Dübendorf-Zürich, Suisse, 77 p.
34. Davies D.G., Parsek M.R., Pearson J.P., Iglewski B.H., Costerton J.W. et Greenberg E.P. (1998). The involvement of cell-to-cell signals in the development of a bacterial biofilm. **Science**, 280, 295-298.
35. Decho A.W. (2000). Microbial biofilms in intertidal systems: an overview. **Continental Shelf Research**, 20, 1257-1273.
36. Delatre C. et Bertrand-Krajewski J.L. (1996). Caractérisation et traitabilité des sous-produits solides de l'assainissement. **Rapport intermédiaire, GARIH, Lyonnaise des eaux**, 62 p.
37. Dickhut R.M. et Gustafson K.E. (1995). Atmospheric inputs of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to Southern Chesapeake Bay. **Marine Pollution Bulletin**, 30, 385-396.
38. Dorr G., Hippelein M., Kaupp H. et Hutzinger O. (1996). Baseline contamination assessment for a new resource facility in Germany .6. Levels and profiles of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in ambient air. **Chemosphere**, 33, 1569-1578.
39. DSEA (1995). Bilan de la qualité des boues extraites du réseau d'assainissement du Val de Marne de 1985 à 1994. **Rapport d'étude**, 24 p.
40. Flament P. (1985). Les métaux traces associés aux aérosols atmosphériques : apports au milieu marin du littoral Nord-Pas de Calais. **Thèse de doctorat**, Université des Sciences et Techniques de Lille, 189 p.
41. Förster J. (1993). The influence of a atmospheric conditions and storm characteristics on roof runoff pollution : studies with an experimental roof system. **Proceeding of the 6th international conference on Urban Storm Drainage**, Niagara Falls, 1, 411-416.
42. Förstner U. et Wittman G.T.W. (1983). Metal pollution in the aquatic environment (ed. 2). **Springer-Verlag**, Germany, 486 p.
43. 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.

44. Fraser M., Cass G., Simoneit B. et Rasmussen R.A. (1997). Air quality model evaluation data for organics. C2-C36 non aromatic hydrocarbons. **Environmental Science and Technology**, 31, 2356-2367.
45. Fromme H., Oddoy A., Piloty M., Krause M. et Lahrz T. (1998). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and diesel engine emission (elemental carbon) inside a car and a subway train. **The Science of the Total Environment**, 217, 165-173.
46. Fuchs S., Haritopoulou T. et Wilhelmi M. (1996). Biofilms in freshwater ecosystems and their use as a pollutant monitor. **Water Science and Technology**, 34, 137-140.
47. Galil N. (1994). Comparative study evaluating removal mechanisms of hydrocarbons by fixed film versus suspended growth reactors. **Water Science and Technology**, 29, 531-535.
48. Galloway J.N., Thornton J.D., Norton S.A., Volchok H.L. et McLean R.A.N. (1982). Trace metals in atmospheric deposition : a review and assessment. **Atmospheric Environment**, 16, 1677-1700.
49. Galsomies L., Savanne D., Letrouit M.A., Ayrault S. et Chabre B. (1999). Retombées atmosphérique de métaux en France : estimation par dosage dans les mousses - Campagne 1996. **ADEME Edition**.
50. Gao Y., Nelson E.D., Field M.P., Ding Q., Li H., Sherrell R.M., Gigliotti C.L., Van Ry D.A., Glenn T.R. et Eisenreich S.J. (2002). Characterization of atmospheric trace elements on PM_{2.5} particulate matter over the New York-New Jersey harbor estuary. **Atmospheric Environment**, 36, 1077-1086.
51. Garnaud S. (1999). Transfert et évolution Géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain. **Thèse de doctorat**, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 395 p.
52. Garnaud S., Mouchel J.M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (2001). Caractérisation des retombées atmosphériques de métaux traces en milieu urbain. **Techniques Sciences et Méthodes - Dossier : Génération et transport de la pollution urbaine par temps de pluie**, 5, 30-40.
53. 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.
54. Gavens A., Revitt D.M. et Ellis J.B. (1982). Hydrocarbon accumulation in freshwater sediments of an urban catchment. **Hydrobiologia**, 91, 285-292.
55. Golomb D., Ryan D., Eby N., Underhill J. et Zemba S. (1997a). Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay-I. Metals. **Atmospheric Environment**, 31, 1349-1359.
56. Golomb D., Ryan D., Underhill J., Wades T. et Zemba S. (1997b). Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts bay II. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Atmospheric Environment**, 31, 1361-1368.
57. Gomes L. (1990). Approche géochimique du soulèvement des aérosols à l'interface sol-atmosphère en zone désertique. **Thèse de doctorat**, Université Paris VII.

58. Gonzalez A. (2001). Transport et distribution des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques dans le bassin versant urbain expérimental du Marais à Paris. **Thèse de doctorat**, Université Paris XII, 313 p.
59. Gonzalez A., Moilleron R., Chebbo G. et Thévenot 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.
60. Gough M.A. et Rowland S. (1990). Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. **Letters to Nature**, 344, 648-650.
61. Gromaire M.C. (1998). La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : origines et caractéristiques. **Thèse de doctorat**, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 507 p.
62. Gromaire M.C., Garnaud S., Moilleron R. et Chebbo G. (2001). Contribution des différentes sources à la pollution des effluents unitaires de temps de pluie. **Techniques Sciences et Méthodes - Dossier : Génération et transport de la pollution urbaine par temps de pluie**, 5, 72-86.
63. Gryniewicz 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, 361-369.
64. Guieu C. (1991). Apports atmosphériques à la Méditerranée Nord-Occidentale. **Thèse de doctorat**, Université Paris VI, 225 p.
65. Guieu C. et Thomas A.J. (1996). Saharan aerosols: from the soil to the ocean dans The impact of desert dust across the Mediterranean, Guerzoni et Chester (Eds.). **Kluwert Academic**, Norwell, 207-216 p.
66. Gutekunst B. (1988). Sichelhautuntersuchungen zur Einkreisungen schwermetallhaltiger Einleitungen. **Presses de l'institut für Siedlungswasserwirtschaft**, Université de Karlsruhe, 49, 141 p.
67. 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.
68. Halsall C.J., Coleman P.J. et Jones K.C. (1997). Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two UK cities. **Chemosphere**, 35, 1919-1931.
69. Hillery B.R., Simcik M.F., Basu I., Hoff R.M., Strachan W.M.J., Burniston D., Chan C.H., Brice K.A., Sweet C.W. et Hites R.A. (1998). Atmospheric deposition of toxic pollutants to the Great Lakes as measured by the Integrated Atmospheric Deposition Network. **Environmental Science and Technology**, 32, 2216-2221.
70. Hoffman E., Latimer J. et Hunt C. (1985). Stormwater runoff from highways. **Water, Air and Soil Pollution**, 25, 349-364.

71. Hoffman E.J. et Quinn J.G. (1984). Chronic hydrocarbon discharges into Aquatic Environments: II. Urban runoff and combined sewer overflows. **Proceedings of the "Oil in Freshwater" conference**, Edmonton, Canada, 97-113.
72. Horstmann M. et McLachan M. (1998). Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to two forest canopies. **Atmospheric Environment**, 32, 1799-1809.
73. Hovmand M.F. et Kemp K. (1998). Heavy metal bulk deposition and aerosol concentrations in rural Denmark 1992-1996. **Environmental Research Institute final report**, Roskilde, Denmark, 11 p.
74. Huang X., Olmez I., Aras N.K. et Gordon G.E. (1994). Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile. **Atmospheric Environment**, 28, 1385-1391.
75. Injuk J., Van Grieken R. et De Leeuw G. (1998). Deposition of atmospheric trace element into the North Sea: coastal, ship, platform measurements and model predictions. **Atmospheric Environment**, 32, 3011-3025.
76. Jones R.H., Revitt D.M., Shutes R.B.E. et Ellis J.B. (1993). Ecotoxicological impacts of hydrocarbons in a urban aquatic environment. **Proceeding of the 6th international conference on Urban Storm Drainage**, Niagara Falls, 1, 488-493.
77. Junge C.E. (1964). The modification of the aerosols size distribution in the atmosphere: final technical report. **Contract Da 91-591 EVC 2979**, US Army.
78. Kemp K. (2002). Trends and sources for heavy metals in urban atmosphere. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 189, 227-232.
79. Khalili N.R. (1995). PAH fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions. **Atmospheric Environment**, 29, 533-542.
80. Kim G., Scudlark J.R. et Church T.M. (2000). Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake and Delaware Bays. **Atmospheric Environment**, 34, 3437-3444.
81. Kleijwegt R.A. (1992). On sediment transport in circular sewers with non cohesive deposits. **Thèse de doctorat**, Université de Delft, 215 p.
82. Koutrakis P. (1984). Physico-chimie de l'aérosol urbain : identification et quantification des principales sources par analyse multivariable. **Thèse de doctorat**, Université Paris VII, 143 p.
83. Krein A. et Schorer M. (2000). Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments. **Water Research**, 34, 4110-4115.
84. Laplace D. (1991). Dynamique du dépôt en collecteur d'assainissement. **Thèse de doctorat**, Institut National Polytechnique de Toulouse, 201 p.
85. 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.

86. Laurentsot F. (1998). Caractérisation de la charge métallique des eaux de temps de pluie. **Communauté Urbaine du Grand Nancy**, 45 p.
87. Lawlor A.J. et Tipping E. (2003). Metals in bulk deposition and surface waters at two upland locations in northern England. **Environmental Pollution**, 121, 153-167.
88. Leister D.L. et Baker J.E. (1994). Atmospheric deposition of organic contaminants to the Chesapeake Bay. **Atmospheric Environment**, 28, 1499-1520.
89. Leygonie R. (1993). Les métaux lourds dans l'air: sources, émissions, mesure, effets. **Pollution Atmosphérique**, 63-74.
90. Lin H. (1993). Le transport de solides en collecteur unitaire d'assainissement et sa modélisation. **Thèse de doctorat**, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 225 p.
91. Lindgren A. (1998). Road construction materials as a source of pollutants. **Thèse de doctorat**, Université technologique de Lulea, 129 p.
92. Linton R.W., Loh A. et Natursch D.S.F. (1976). Surface predominance of trace metals in airborne particles. **The Science of the Total Environment**, 191, 852-854.
93. Maier M., Maier D. et Lloyd B.J. (2000). Factors influencing the mobilisation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from coal-tar lining of water mains. **Water Science and Technology**, 34, 773-786.
94. Mamane Y. (1988). Estimate of municipal refuse incinerator contribution to Philadelphia aerosols. I. Source analysis. **Atmospheric Environment**, 22, 2411-2418.
95. Maneux E., Grousset F., Lavaux G., Alfonso S. et Buat-Menard P. (2000). Les métaux lourds dans les pluies et les poussières en milieu urbain: le cas de la ville de Bordeaux - projet AIRPUB. **Proceeding of the 9th international symposium "Transport and Air Pollution"**, Inret ed., 70, 307-312.
96. Maneux E., Grousset F.E., Buat-Ménard P., Lavaux G., Rimmelin P. et Lapaquellerie Y. (1999). Temporal patterns of the wet deposition of Zn, Cu, Ni, Cd and Pb: the Arcachon lagoon (France). **Water, Air, and Soil Pollution**, 114, 95-120.
97. Martin J.-M. et Whitfield M. (1983). The significance of the river input of chemical elements to the ocean dans Trace metals in sea water, Wong (Eds.). **Plenium**, New York, 265-296 p.
98. Michelbach S. (1995). Origin, resuspension and settling characteristics of solids transported in combined sewage. **Water Science and Technology**, 31, 69-76.
99. Michelbach S. et Wöhrle C. (1994). Settleable solids from combined sewers: settling, stormwater treatment, and sedimentation rates in rivers. **Water Science and Technology**, 29, 95-102.
100. Michelbach S. et Wöhrle C. (1992). Settleable solids in a combined sewer system - measurement, quantity, characteristics. **Water Science and Technology**, 25, 181-188.

101. Michelbach S. et Wöhrle C. (1993). Settleable solids in a combined sewer system, settling characteristics, heavy metals, efficiency of storm water tanks. **Water Science and Technology**, 27, 153-164.
102. Migon C., Journel B. et Nicolas E. (1997). Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian sea. **Atmospheric Environment**, 31, 889-896.
103. Miquel (2002). Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. **Rapport de l'office parlementaire des choix scientifiques et technologiques**, 261, 96 p.
104. Mizohata A. et Mamuro T. (1980). Chemical element balances and identification of air pollution sources in Sakai, Osaka. **Journal of Japan Society of Air Pollution**, 15, 198-206.
105. Moilleron R., Gonzalez A., Chebbo G. et Thévenot D.R. (2002). Determination of aliphatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" experimental catchment in Paris centre. **Water Research**, 36, 1275-1285.
106. Monna F., Lancelot J.R., Croudace I.W., Cundy A.B. et Lewis J. (1997). Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. **Environmental Science and Technology**, 31, 2277-2286.
107. Mottier V. et Boller M. (1992). Les eaux de ruissellement de toits : qualité et dynamique de la charge polluante. **Rapport bibliographique pour l'institut fédéral pour l'aménagement, l'épuration et la protection des eaux**, Allemagne, 45 p.
108. Murakami T. et Nakamura E. (1990). Heavy metal characteristics of stormwater runoff. **Proceedings of the 5th international conference on Urban Storm Drainage**, Osaka (Japan), 433 - 438.
109. 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.
110. Norsker N.H., Nielsen P.H. et Jacobsen T.H. (1995). Influence of oxygen on biofilm growth and potential sulfate reduction in gravity sewer system. **Water Science and Technology**, 31, 159-167.
111. 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.
112. Oms C. (2003). Localisation, nature et dynamique de l'interface eau-sédiment en réseau d'assainissement unitaire. **Thèse de doctorat**, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 186 p.
113. Ondov J.M., Choquette C.E., Zoller W.H., Gordon G.E., Biermann A.H. et Heft R.E. (1989). Atmospheric behavior of trace elements on particles emitted from a coal-fired power plant. **Atmospheric Environment**, 23, 2193-2204.
114. Owe M., Craul P.J. et Halverson H.G. (1982). Contaminant levels in precipitation and urban surface runoff. **Water Resources Bulletin**, 18, 863-868.

115. Pagotto C. (2001). 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**, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 252 p.
116. Pakkanen T.A., Kerminen V.M., Korhonen C.H., Hillamo R.E., Aarnio P., Koskentalo T. et Maenhaut W. (2001). Use of atmospheric elemental size distributions in estimating aerosol sources in the Helsinki area. **Atmospheric Environment**, 35, 5537-551.
117. Pakkanen T.A., Ottosson C., Mäkelä T., Hillamo R.E., Aarnio P., Hämeikoski K. et Koskentalo T. (1997). Identification of sources of atmospheric particles in the Helsinki area. **Journal of Aerosol Science**, 28, 553-554.
118. Pruppacher H.R. et Klett J.D. (1997). Microphysics of clouds and precipitation. **Kluwer Academic Publishers**, 976 p.
119. Pye K. (1987). Eolian dust and dust deposits. **Academic Press**, London, 334 p.
120. Quek U. et Förster J. (1993). Trace metals in roof runoff. **Water, Air, and Soil Pollution**, 68, 373 - 389.
121. Raoux C., Bayona J.M., Miquel J.C., Teyssie J.L., Fowler S. et Albaigès J. (1999). Particulate fluxes of aliphatic and aromatic hydrocarbons in near-shore waters to the northwestern mediterranean sea, and the effet of continental runoff. **Estuarine, Costal and shelf Science**, 48, 605-616.
122. Ridame C., Guieu C. et Lojye-Pilot M.D. (1999). Trend in total atmospheric deposition fluxes of aluminium, iron, and trace metals in the northwestern Mediterranean over the past decade (1985-1997). **Journal of Geophysical Research**, 104, 30,127-30,138.
123. Ristenpart E., Ashley R.M. et Uhl M. (1995). Organic near-bed fluid and particulate transport in combined sewer. **Water Science and Technology**, 31, 61-68.
124. Rocher V., Azimi S., Moilleron R. et Chebbo G. (2003). Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the "Le Marais" catchment (Paris, France): stocks, distributions and origins. **The Science of the Total Environment**, in press.
125. Rodier C. (1999). Biomarqueurs lipidiques de 16 sédiments lacustres européens. **Thèse de doctorat: Université de Haute Alsace**, 172 p.
126. Roth D. et Lemmer H. (1994). Biofilms in sewer systems-characterization of the bacterial biocenosis and its metabolic activity. **Water Science and Technology**, 29, 385-388.
127. Scheff P.A. et Valiozis C. (1990). Characterization and source identification of respirable particulate matter in Athens, Greece. **Atmospheric Environment**, 24A, 203-211.
128. Scott J.A., Karanjkar A.M. et Rowe D.L. (1995). Biofilm covered granular activated carbon for decontamination of stream containing heavy metals and organic chemicals. **Minerals Engineering**, 8, 221-230.
129. 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.

130. Späth R., Flemming H.C. et Wuertz S. (1998). Sorption properties of biofilms. **Water Science and Technology**, 37, 207-210.
131. Stechmann H. et Dannecker W. (1990). Characterization and source analysis of vehicle-generated aerosols. **Journal of Aerosol Science**, 21, 287-290.
132. Sternbeck J., Sjödin A. et Andréasson K. (2002). Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies. **Atmospheric Environment**, 36, 4735-4744.
133. Sweet C.W., Weiss A. et Vermette S.J. (1998). Atmospheric deposition of trace metals at three sites near the great lakes. **Water, Air and Soil Pollution**, 103, 423-439.
134. Takada H., Onda T. et Ogura N. (1990). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography. **Environmental Science and Technology**, 24, 1179-1186.
135. Taylor S.R. et McLennan S.M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. **Review of Geophysics**, 33, 241-265.
136. Turekian K.K. et Wedepohl K.H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. **Geological Society America Bulletin**, 72, 175-192.
137. Venkatesan M.I. (1988). Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments - a review. **Marine Chemistry**, 25, 1-27.
138. Verbanck M.A. (1992). Field investigations on sediment occurrence and behaviour in Brussels combined sewers. **Water Science and Technology**, 25, 71-82.
139. Verbanck M.A. (1993). Identification of the depth-dependent transportation of particulate solids in dry-weather sewage flows. **Proceeding of the 6th international conference on Urban Storm Drainage**, Niagara Falls.
140. Vukmirovic Z., Marendic Miljkovic J., Rajsic S., Tasic M. et Novakovic L.A. (1997). Resuspension of trace metals in Belgrade under conditions of drastically reduced emission levels. **Water, Air and Soil Pollution**, 93, 137-156.
141. 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, 363-377.
142. 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.
143. Wang Z., Fingas M. et Page D.S. (1999). Oil spill identification. **Journal of Chromatography**, A 843, 369-411.
144. Watson J.G. et Chow J.C. (2001). Source characterization of major emission sources in the Imperial and Mexicali Valleys along the US/Mexico border. **The Science of the Total Environment**, 276, 33-47.

145. Weckwerth G. (2001). Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). **Atmospheric Environment**, 35, 5525-5536.
146. Wedepohl K.H. (1995). The composition of the continental crust. **Geochimica and Cosmochimica Acta**, 59, 1217-1232.
147. Wong C.S.C., Li X.D., Zhang G., Qi S.H. et Peng X.Z. (2003). Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China. **Atmospheric Environment**, 37, 767-776.
148. Wrobel A., Rokita E. et Maenhaut W. (2000). Transport of traffic-related aerosols in urban areas. **The Science of the Total Environment**, 257, 199-211.
149. Wüst W., Kern U. et Hermann R. (1994). Street wash-off behaviour of heavy metals, polyaromatic hydrocarbons and nitrophenols. **The Science of the Total Environment**, 146-147, 457-463.
150. Xanthopoulos C. et Hahn H.H. (1990). Pollutants attached to particles from drainage areas. **The Science of the Total Environment**, 93, 441-448.
151. Xanthopoulos C. et Hermann H. (1992). Sources of pollution of stormwater runoff from urban areas. **Novatech Proceedings**, 43-53.
152. Yang H.H., Lee W.J., Chen S.J. et Lai S.O. (1998). PAH emission from various industrial stacks. **Journal of Hazardous Materials**, 60, 159-174.
153. Zeng E.Y. et Vista C.L. (1997). Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California .1. Source identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 16, 179-188.
154. Zhang W., Bouwer E., Wilson L. et Durant N. (1995). Biotransformation of aromatic hydrocarbons in subsurface biofilms. **Water Science and Technology**, 31, 1-14.

LES MICROPOLLUANTS DANS LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT



SOMMAIRE

I. INTRODUCTION	65
II. ETUDE A L'ECHELLE D'UN BASSIN VERSANT DE PETITE TAILLE	66
ARTICLE 1	
Biofilm in combined sewers: wet weather pollution source and/or dry weather pollution indicator? V. Rocher, S. Azimi, R. Moilleron and G. Chebbo, <i>Water Science and Technology</i> , vol 47 (4), p35-43.	68
ARTICLE 2	
Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the "Le Marais" catchment (Paris, France): stocks, distributions and origins. V. Rocher, S. Azimi, R. Moilleron and G. Chebbo, <i>the Science of the Total Environment</i> , in press.	79
III. ETUDE A L'ECHELLE DU RESEAU D'ASSAINISSEMENT PARISIEN	99
ARTICLE 1	
Hydrocarbon pollution fixed to combined sewer sediment: a case study in Paris. V. Rocher, S. Garnaud, R. Moilleron and G. Chebbo, <i>Chemosphere</i> , vol 54, p795-804.	100
ARTICLE 2	
Pollution métallique associée au dépôt du réseau d'assainissement de la ville de Paris. V. Rocher, S. Azimi, S. Garnaud, R. Moilleron et G. Chebbo, <i>Techniques Sciences et Méthodes</i> , n°10 (octobre 2003).	114
IV. SYNTHESE DES PRINCIPALES CONCLUSIONS	129

I. INTRODUCTION

Des flux importants de matière pénètrent, via les différentes voies d'introduction (ruissellements de surfaces urbaines et effluents divers), dans le réseau d'assainissement. En fonction de leurs propriétés physiques, ces matériaux transitent au sein des collecteurs ou se déposent en fond de cunette formant les dépôts de réseau. Les récents travaux, focalisés sur les mécanismes de transfert et de stockage de la pollution dans le réseau, ont considérablement accru notre connaissance de ces dépôts. Ainsi, il a été montré qu'au sein des collecteurs de petites tailles le dépôt très largement majoritaire est minéral (dépôt grossier) ; à l'interface entre celui-ci et la colonne d'eau se dépose, lorsque les conditions hydrauliques le permettent (débit d'eau usée réduit), une couche mince essentiellement constituée de matière organique (couche organique). Le 3^{ème} dépôt minoritaire est le biofilm. Ce dernier est fixé à la paroi des collecteurs au niveau de la ligne de battement des eaux de temps sec.

Ce programme de recherche visant à améliorer les connaissances sur le stockage des hydrocarbures et éléments métalliques au sein du réseau d'assainissement a été scindé en 2 parties (Figure 1).



Figure 1 : différentes échelles spatiales de l'étude des micropolluants dans le réseau d'assainissement

Une étude approfondie des micropolluants associés aux différents dépôts (dépôt grossier, couche organique, biofilm) et à la colonne d'eau usée (matières en suspension [MES] et phase dissoute) a tout d'abord été menée sur le bassin versant du Marais (42 ha). Et, dans un second temps, le champ d'investigation a été élargi à l'ensemble du réseau d'assainissement de la ville de Paris afin d'estimer la variabilité spatiale de la pollution en hydrocarbures et métaux stockée dans le réseau. Cette étude de la pollution sur l'ensemble du réseau a été réalisée en se focalisant sur le dépôt grossier.

II. ETUDE A L'ECHELLE D'UN BASSIN VERSANT DE PETITE TAILLE

Les principaux résultats obtenus dans le cadre des expérimentations menées sur le bassin versant du Marais sont présentés dans les 2 articles suivants :

① Biofilm in combined sewers: wet weather pollution source and/or dry weather pollution indicator? V. Rocher, S. Azimi, R. Moilleron and G. Chebbo, *Water Science and Technology*, vol 47 (4), p35-43.

② Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the "Le Marais" catchment (Paris, France): stocks, distributions and origins. V. Rocher, S. Azimi, R. Moilleron and G. Chebbo, *the Science of the Total Environment*, in press.

Article ① Cet article, focalisé sur le biofilm, a vocation à répondre à 3 principales interrogations :

1) *Quelle est la structure du biofilm en réseau d'assainissement ?*

Cette description est importante dans la mesure où, jusqu'à présent, seuls les travaux menés sur les biofilms fixés (réacteurs) ont décrit leur structure. Les biofilms présents dans le réseau ou dans les systèmes aquatiques naturels n'ont jamais fait l'objet de descriptions précises. Cette absence d'information est problématique car elle est susceptible d'induire des erreurs d'échantillonnage. Par exemple, dans le cas du bassin versant du Marais, des amas de graisse alimentaire, rejetée en grande quantité par les nombreux restaurants, se fixent fréquemment sur la paroi des collecteurs et peuvent être pris pour du biofilm.

2) *Le biofilm peut-il être utilisé comme un indicateur de la pollution de temps de sec ?*

L'objectif est de déterminer s'il existe des similarités entre la pollution en hydrocarbures associée au biofilm et celle des différents dépôts et MES qui permettraient d'utiliser le biofilm comme système polluo-indicateur. L'avantage d'une telle utilisation réside dans la simplicité de collecte du biofilm comparativement aux autres types d'échantillons. Le prélèvement du biofilm, qui s'effectue à l'aide de simples spatules en métal ou porcelaine, est très rapide et peut donc aisément être réalisé sur un nombre important de sites. A l'inverse, le prélèvement de la couche organique, située à l'interface eau-sédiment, et des eaux usées de temps sec, qui nécessite l'installation d'équipements lourds (boîte de prélèvement, préleveur automatique), peut plus difficilement être étendu à des échelles spatiales importantes.

3) *Le biofilm contribue-t-il significativement à la pollution de temps de pluie ?*

Lors d'évènements pluvieux, l'augmentation du débit des eaux usées transitant dans les collecteurs provoque la remise en suspension de la couche organique et l'érosion du biofilm. L'objectif est de quantifier, à l'échelle du bassin versant du Marais, l'apport d'hydrocarbures induit par l'érosion du biofilm et de déterminer si le biofilm contribue significativement à la pollution de temps de pluie.

Article ② Cet article traite de la pollution en hydrocarbures et éléments métalliques associée à l'ensemble des dépôts et aux eaux usées de temps sec. Le but est d'apporter des

connaissances précises sur le stockage de ces micropolluants dans les collecteurs de taille moyenne. Dans cet article, les approches quantitative et qualitative sont combinées.

L'approche quantitative consiste à décrire la répartition des micropolluants entre les différents dépôts et, compte tenu de notre connaissance de la dynamique des dépôts, d'évaluer leurs contributions respectives à la pollution de temps de pluie.

L'approche qualitative est focalisée sur l'étude des « signatures » des micropolluants, et particulièrement des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, dans les différents compartiments : dépôt grossier, couche organique, biofilm, MES, phase dissoute. La caractérisation de ces signatures apporte des informations sur l'origine de la pollution mais aussi sur la dynamique des dépôts (processus de formation, temps de résidence).

**BIOFILM IN COMBINED SEWERS: WET WEATHER POLLUTION SOURCE OR/AND
DRY WEATHER POLLUTION INDICATOR?**

(WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOL 47, N°4, P 35-44)

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

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

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

*** Faculté de Génie - Université Libanaise, Route de l'aéroport, Beirut, Libanon.

Abstract

In a sewer trunk, 3 kinds of deposit, acting as potential wet weather sources, can be found: the biofilm, the organic layer and the gross bed sediment. This research program, on the "Le Marais" catchment (Paris, France), focused on the biofilm. The objectives were to describe, using a Transmission Electronic Microscope, the architecture of the sewer biofilm and to investigate the contents and the distributions of aliphatic and aromatic hydrocarbons in biofilm. The electron micrographs illustrated a uniform film of bacteria totally covering the surface of a thick organic matrix. A large cohesion of the cell layer and organic matrix complex, due to exopolysaccharides, was noticed. Hence, the hydrocarbon contents were measured not only in biofilm itself, but in this complex. Our results showed that almost all hydrocarbons were stored in the gross bed sediment and the organic layer and, consequently, the biofilm was not an important potential source of wet weather pollution. Comparison between the hydrocarbon distributions in the biofilm and in the other deposits indicated that the biofilm could be used as an indicator of the aliphatic hydrocarbon pollution in the organic layer.

Keywords

Biofilm; *n*-alkanes; PAHs; pollution; sewer trunk

I INTRODUCTION

The importance of urban wet weather pollution loads going through combined sewer networks and their acute impact on receiving waters (river, lake and sea) have been largely demonstrated (Saget, 1994; Schulz *et al.*, 1994; Marsalek *et al.*, 1999). Previous studies carried out on the "Le Marais" catchment (Paris, France) (research program entitled: "Production and transport of wet weather pollution in combined sewers") have shown that a great part of suspended solids at the outlet of the catchment area originated from in-sewer sources. In a sewer trunk, the 3 kinds of deposit, acting as potential wet weather pollutant sources, are: the biofilm, the organic layer (OL) and the gross bed sediment (GBS) (Ahyerre, 1999). This research, focused on the biofilm, had three main objectives: (i) the observation of

the architecture of the biofilm attached to the trunk wall, (ii) the assessment of the biofilm contribution to the wet weather hydrocarbon pollution, (iii) the comparison of the aliphatic and aromatic hydrocarbon distributions in the biofilm with their distributions in the other deposits (OL, GBS), in order to determine whether the biofilm could be used as an indicator of the hydrocarbon pollution within the sewer trunk or not. This research should provide new data on hydrocarbon storage in sewer deposits, which can be used to target treatment solutions for urban wet weather pollution. Moreover, the use of biofilm as an indicator of hydrocarbon pollution within the sewer system might make future projects, running at greater scales, easier, since biofilm sampling does not require specific devices.

II MATERIAL AND METHODS

II.1 Sampling site

The "Le Marais" catchment covers an area of 42 ha in an old residential district, with small business and almost no industrial activities. It is located in central Paris (France). It is densely populated (295 inhabitant.ha⁻¹) and is impervious at 90 %. The catchment area can be divided into 3 kinds of urban surfaces, leading to 3 types of runoff: roofs (54.5 %), streets (23 %), and surfaces such as courtyards, gardens and public areas (22.5 %) (Gonzalez *et al.*, 2000). The sewer network is combined, ramified and completely man-entry. It includes three ovoid trunks ("Vieille du Temple", "St Gilles" and "Rivoli") and around 50 egg-shaped collectors. "Vieille du Temple" and "St Gilles" trunks flow into "Rivoli". Experiments were carried out in the "St Gilles" trunk which is 798 m long (Figure 1b).

II.2 Deposit sampling procedures

According to Ahyerre (1999), sewer deposits were divided into 3 categories: the GBS (coarse, granular and inorganic), the OL (immobile layer of organic matter) and the biofilm (organic slime on pipe wall) (Figure 1a). The GBS and the OL were sampled at the top of the "St Gilles" trunk (600 m upstream of "Rivoli"). The biofilm was sampled every 25-50 m from the St Gilles-Rivoli junction up to 600 m upstream (Figure 1b).

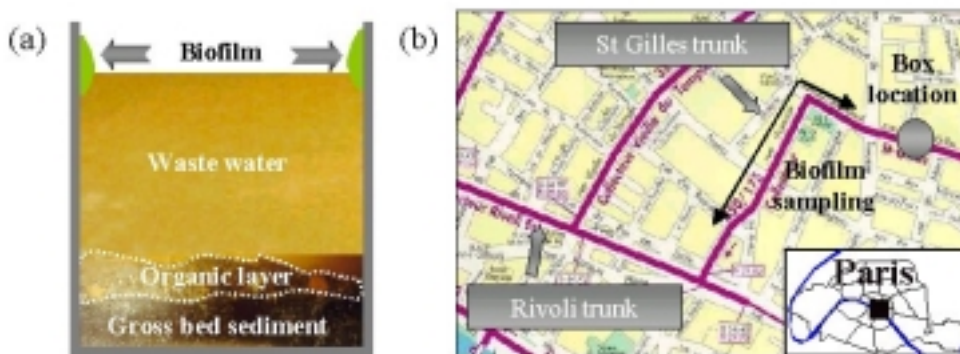


Figure 1. (a) Sewer deposits (Ahyerre, 1999) and (b) localisation of deposit sampling

The GBS was sampled with the assistance of an adapted shovel that isolates the sediment during sampling and traps the fine particles of this sediment (Ahyerre *et al.*, 2000). The system used to sample the OL was composed of a PVC box (85x30x50 cm) opened on two sides so that water can flow through it (Ahyerre *et al.*, 2000). Two panels closed the box. The unit was inserted into the GBS in the direction of the flow. The samples were taken after each 5-10 days dry weather period. For sampling, the two panels were lowered and the water in the box was pumped out with a peristaltic pump. When all the wastewater was pumped out, the

OL was scraped until reaching the GBS. The GBS and the OL were sampled simultaneously during 2 months (from January to February 2001) and 5 samples were collected. The biofilm, attached to the pipe wall, was scraped off using a little metallic scraper; 14 samples were collected in December 2000.

II.3 Experimental procedures

Observation of the biofilm architecture. The biofilm architecture was observed under transmission electronic microscope (JEOL JSM-6301-F) linked with a EDS detector (ISIS 300). To avoid alteration of the biofilm architecture during the drying step, the biofilm was slowly desiccated at 20°C during 3 weeks before observation.

Sample drying and grain size partitioning. Before extraction, samples were dried until a constant weight at 40°C. It appeared that the OL and biofilm textures were both homogeneous while the GBS was heterogeneous. The latter was mainly composed of gravel and various size stones. Hence, dry GBS samples were sieved and divided in two fractions: smaller and larger than 400 µm (Ahyerre, 1999).

Extraction and separation of hydrocarbons. All solvents were purified by distillation before use. To avoid contamination, the glassware used for sampling and analysis was cleaned with 5 % Decon detergent (Prolabo), rinsed with de-ionised water (Milli-Ro 5 Plus, Millipore) and heated at 450°C for 2 h to eliminate any trace of organic matter. About 1 to 2 g.dw (dry weight) was Soxhware[®] (Prolabo) extracted for 10 minutes with a CH₂Cl₂-MeOH mixture (35 mL / 5 mL) after addition of perdeuterated internal standards (dodecane D₂₆, tetracosane D₅₀ and triacontane D₆₂, naphthalene D₈, phenanthrene D₁₀, pyrene D₁₀ and benzo[a]pyrene D₁₂). The extract was eluted on a chromatographic column (5.5 mm ID x 30 cm in length) containing 2 g of silica gel. The total aliphatic hydrocarbons (TAHs) were eluted with hexane and the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were eluted with a hexane-CH₂Cl₂ mixture (80/20, v/v).

Chromatographic analysis. 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 0.5 µm film thickness (Hewlett Packard). The carrier gas was helium (1.0 mL.min⁻¹). The injector temperature was set to 300°C and 1 µL was injected. The column temperature was programmed from 70-300°C, at 5°C.min⁻¹, and held for 24 min at 300°C. System control and data acquisition were monitored with a HP ChemStation software. The GCD apparatus was operating in the scan mode. The whole analytical procedure was validated using certified sample (marine sediment SRM1941a [NIST]) which is certified for PAHs, whereas aliphatic concentrations are given as non-certified, i.e. indicative (Gonzalez *et al.*, 1999).

III RESULTS AND DISCUSSION

III.1 Biofilm architecture in sewer system

General characteristics. Biofilm can be found on almost any surface exposed to polluted waters. It represents a microbial community with various inhabitants such as sessile bacteria, protozoa, fungi and algae (Fuchs *et al.*, 1996). In a sewer system, the cell morphology of the dominant filament is a rod shaped cell of 1.2-2 µm diameter and 2-5 µm long. The dominant filament is identified as most probably *Sphaerotilus natans*, a bacterium also called "sewage fungus" (Cao and Alaerts, 1995). Two main stages may be considered in the biofilm development. Firstly, microorganisms multiply and colonise the support (e.g. riverbank, trunk

wall). Once the bacteria layer is established, they secrete a matrix of mucilaginous extracellular polymers: the exopolysaccharides (EPSs) (Scott *et al.*, 1995). The EPSs consist mainly of polysaccharides, proteins, uronic acids, humic acids, DNA and cell fragments (Späth *et al.*, 1998). Cells within the matrix of EPSs are collectively called a "microbial biofilm" (Fuchs *et al.*, 1996; Decho, 2000). The EPS matrix forms a stabilising and protective microenvironment and may serve a variety of specific functions to cells. At first, EPSs possess very cohesive physical properties. Therefore, sediment or particles, which are embedded in this matrix, are stabilised against resuspension. Secondly, the highly hydrated EPSs may also be considered as a protective adaptation to prevent cell desiccation due to prolonged tidal exposures. (Scott *et al.*, 1995; Decho, 2000).

Biofilm attached to the "St Gilles" trunk walls. A superposition of an organic matrix and a cell layer was observed. Figure 2a illustrates that an organic matrix was present between the cell layer and the trunk wall. This matrix, attached to the trunk wall, had a fibrous structure and might be mainly composed of vegetal fibers and organic matter. Its thickness was important since it reached several millimetres. A uniform film of bacteria totally covered the organic matrix surface. This cell coat was thin (estimated at 5-10 µm thick) and seemed to be composed of a monolayer of bacteria (Figure 2a, 2c). The cell coat consisted of numerous bacteria compacted together (Figure 2d) and might be bound by a polysaccharide coat. Moreover, mineral fragments of various sizes (such as quartz) were embedded in the organic matrix (Figure 2b).

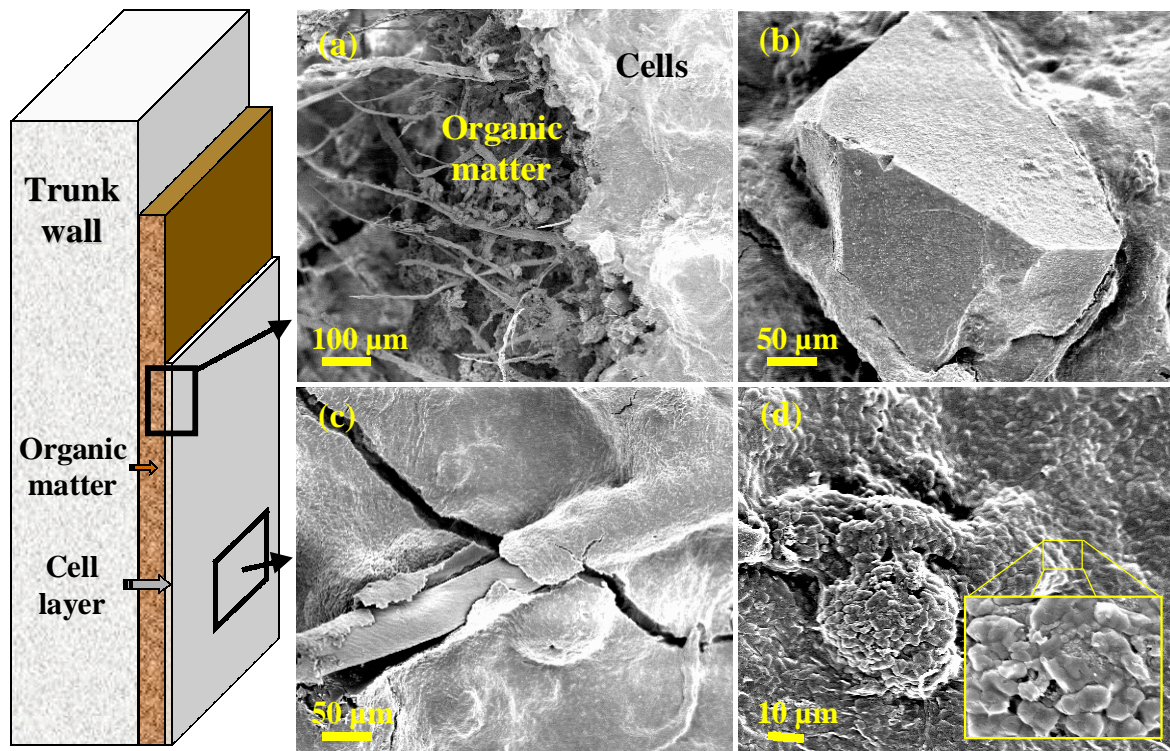


Figure 2. (a) Superposition of an organic matrix and a cell layer, (b) mineral fragment (quartz) embedded in the EPS matrix, (c, d) the cell coat

The organic matrix, including abiotic materials, and the cell coat were strongly linked together. Experiments performed on the biofilm collected in the "St Gilles" trunk have even shown that the bacteria layer and the organic matrix were inextricable. The large cohesion of this complex was due to EPSs, produced by bacteria, which acted as a genuine "glue". Cohesive properties enabled the complex to be strongly fixed to the trunk wall and prevented it from any erosion due to the dry weather wastewater flow.

Therefore, the architecture of the biofilm attached to this sewer trunk was not greatly different from the microbial biofilm found in other ecosystems (e.g. river bank). Nevertheless, in the case of this sewer system, the biofilm was not directly attached to the trunk wall because of its inorganic nature, but to a thick organic matrix.

III.2 Hydrocarbon contents in sewer biofilm

Hydrocarbon stock. As previously shown, the complex formed by the cell layer and the organic matrix was inextricable. Therefore, the hydrocarbon contents were measured not only in the biofilm itself but in the complex. TAHs and PAHs were also measured in the OL and the GBS. In the latter, two fractions, i.e. below and above 400 μm , were considered, GBSi and GBSs, respectively.

The mean PAH content in the biofilm was $3.7 \pm 6.1 \mu\text{g.g}^{-1}\text{dw}$. This important content variation, illustrated by the high Relative Standard Deviation ($\text{RSD} \approx 160\%$), may be linked to the biofilm architecture. Indeed, the heterogeneous distribution of mineral fragments, embedded in the organic matrix (Figure 2b), induced a variability of the biofilm density and, consequently, a variation of the content values. But, despite the observed heterogeneity along the "St Gilles" trunk, PAH amounts were always of the same order of magnitude. Our results were in good agreement with a previous study carried out in the combined sewer of Bad Mergentheim (Germany) by Michelbach and Wöhrle (1994). Indeed, they reported that the mean PAH content in the biofilm was $6.4 \mu\text{g.g}^{-1}\text{dw}$. When compared to the other deposits, the biofilm PAH content was 4, 8 and 6 times smaller than the OL, GBSi and GBSs ones, respectively (Table 1). Our results were in accordance with previous works carried out on this catchment (Gonzalez, 2001). She reported that the biofilm PAH contents were 6 times lower than the other deposits. These low values suggested that a PAH biodegradation might occur in biofilm. Biodegradation of aromatic pollutants by fixed bacteria is a well-known phenomenon (Galil, 1994; Arcangeli and Arvin, 1995; Zhang *et al.*, 1995). Therefore, we supposed that the bacteria forming the biofilm degrade PAHs sorbed onto the organic matrix.

Table 1. Aliphatic and aromatic hydrocarbon contents in deposits and calculated ratios

	Biofilm (n=14)	OL (n=4)	GBSi (n=5)	GBSs (n=5)
PAH ($\mu\text{g.g}^{-1}\text{dw} \pm \text{SD}$)	3.7 ± 6.1	13.6 ± 19.4	30.5 ± 39.1	22.3 ± 18.1
Major PAH	Pyr	Fluo	Fluo	Fluo
% Major PAH	42	45	38	39
LMW/HMW	0.4	0.1	0.2	0.3
Alk/NAlk	0	0	0.07	0.08
TAH ($\mu\text{g.g}^{-1}\text{dw} \pm \text{SD}$)	196 ± 59	68 ± 18	42 ± 21	68 ± 80
Major aliphatic hydrocarbon	C29	C29	C18	C18
% Major aliphatic hydrocarbon	10	16	11	15
UCM ($\mu\text{g.g}^{-1}\text{dw} \pm \text{SD}$)	1886 ± 1139	838 ± 1080	585 ± 456	260 ± 102
UCM/R	10	12	14	4
LMW/HMW	0.4	0.4	1.5	4.9
Prist/phyt	1.3	1.4	1.0	1.1
C17/pr	1.9	2.0	1.8	1.7
C18/ph	3.7	4.0	2.0	2.2
$\Sigma\text{n-alkanes/C16}$	25	33	15	11
C17/C29	0.4	0.2	2.4	5.0

For PAHs: LMW = Light Molecular Weight (ring number ≤ 3 cycles), HMW = High Molecular Weight (ring number > 3 cycles), Alk = alkylated PAHs and NAlk = non alkylated PAHs, Pyr = pyrene and Fluo = fluoranthene. **For aliphatic hydrocarbons:** UCM = Unresolved Complex Mixture, R = Resolved alkanes, LMW = Light Molecular Weight (carbon number ≤ 20), HMW = High Molecular Weight (carbon number > 20), Pr = pristane and Ph = phytane.

An opposite trend was observed for TAHs. The average content in the biofilm was nearly $200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$ which was 3, 5 and 3 times greater than the OL, GBSi and GBSs ones, respectively (Table 1). These high TAH amounts in the biofilm were probably linked to the biological nature of the organic matrix. Indeed, this matrix, which was mainly composed of faecal matter and vegetal fibres, was rich in aliphatic hydrocarbons (Rocher, 2000).

Studies carried out in the "St Gilles" trunk allowed the evaluation of the total mass of OL, GBS and biofilm. OL, GBSi, GBSs and biofilm masses were estimated at 1200, 2800, 13700 and 22 kg, respectively. (Ahyerre, 1999; Oms *et al.*, 2002). Hence, TAHs were estimated at 4.4, 81, 117 and 935 g in biofilm, OL, GBSi, GBSs, respectively. PAHs were estimated at 0.1, 16, 86 and 307 g in biofilm, OL, GBSi, GBSs, respectively. Therefore, hydrocarbons were mainly stored in the GBS. Percentages of TAHs and PAHs, stored in this deposit (GBSi+GBSs), reached 93 % and 96 % of the total stock, respectively (Figure 3a, 3b).

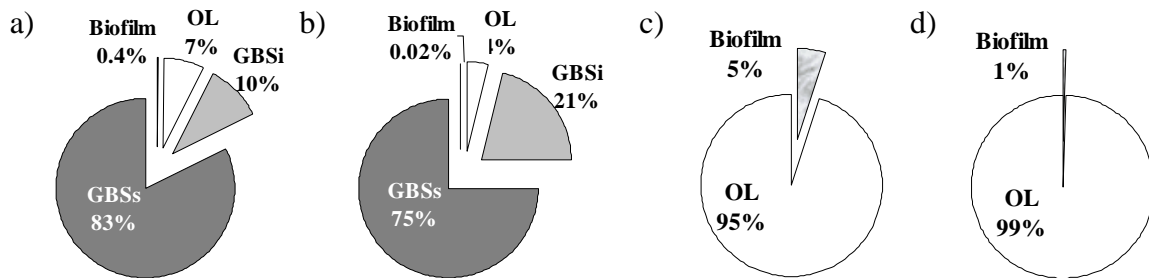


Figure 3. Percentages of TAHs (a) and PAHs (b) in the 3 kinds of deposits and percentages of TAHs (c) and PAHs (d) in the biofilm and the OL without taking into account the GBS

Remaining hydrocarbons were mainly stocked in the OL. TAHs and PAHs contained in this layer represented 7 and 4 % of the total stock, respectively (Figure 3a, 3b). Hence, hydrocarbon stock in the biofilm was a lot smaller than the OL and GBS ones. Portions of TAHs and PAHs stored in this deposit were lower than 0.5 % and 0.1 %, respectively.

Therefore, the hydrocarbon contents underlined that the sewer biofilm has not accumulated hydrocarbon pollutants. It was even likely that PAHs sorbed on the organic matrix were partially degraded by microorganisms from the biofilm. Moreover, the total mass of biofilm lining the "St Gilles" trunk wall was found to be a lot smaller than the other deposit ones. This characteristic combined with the low hydrocarbon contents in the biofilm led to the conclusion that the hydrocarbon quantity stored in this deposit was insignificant.

Biofilm as a wet weather pollution source. Sewer deposits play a significant role as source of pollution in the combined sewer overflow. Experiments carried out on the "Le Marais" catchment have shown that 30-80 % of the suspended solid mass at the outlet of the catchment area originated from in-sewer sources (Gromaire, 1998). Indeed, during storm events, deposits were resuspended and the biofilm was eroded from the trunk wall. The main involved mechanism is the shear stress resulting from the increased velocities under storm flow conditions (Crabtree *et al.*, 1995; Michelbach, 1995; Ahyerre *et al.*, 2000). Recent studies have even established that the OL was the main source of eroded solids (Ristenpart *et al.*, 1995; Ahyerre *et al.*, 2000). To approximately assess the biofilm contribution to the wet weather pollution, we assumed that (i) the GBS was not resuspended (ii) the OL was entirely resuspended and (iii) the biofilm was entirely eroded. These hypotheses were accepted even if, in reality, the GBS might be partially eroded, a small part of the OL might resist resuspension and a small part of the biofilm might resist erosion (Arthur *et al.*, 1996; Ahyerre, 1999). Admitting these hypotheses, the OL contribution to the TAH and PAH pollutions

reached 95 and 99 % of the total in-sewer pollution respectively, whereas the biofilm contribution was only 5 and 1 % respectively (Figure 3c, 3d). These low values emphasised that, at the "Le Marais" catchment scale, the biofilm was not an important source of the wet weather pollution and could be disregarded.

III.3 Hydrocarbon distribution in sewer biofilm

The comparison between the TAH and PAH distributions in the different deposits was carried out to establish whether similarities between the distribution in the biofilm and the distributions in the other deposits occurred. Our investigations were carried out in order to determine whether or not the biofilm could be used as an indicator of the hydrocarbon pollution within the sewer. The use of biofilm as pollution indicator may make the study of hydrocarbon pollution in combined sewers easier. Indeed, the biofilm sampling is very convenient compared to the sampling of OL and GBS that requires specific devices. This would greatly simplify further research run at greater scales.

TAH distributions. The biofilm showed a very similar aliphatic distribution pattern to the one of the OL (Figure 4). Their distribution patterns were bimodal: peaked at around C18 and C29. Heavy compounds (carbon number > 20) were predominant since most of the *n*-alkanes had 24 to 31 carbon atoms.

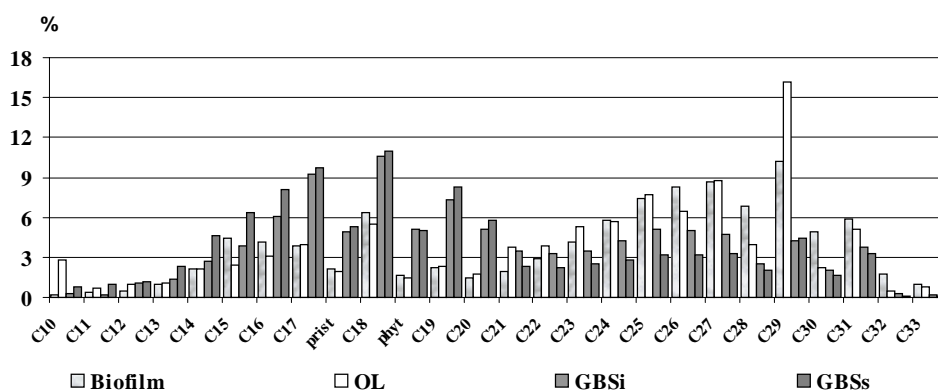


Figure 4. TAH relative distributions in the different deposits

The LMW/HMW ratios also underlined the abundance of high molecular weight *n*-alkanes since values were estimated at 0.4 in both deposits (Table 1). For the biofilm and the OL, the values of Pr/Ph, C17/Pr, C18/Ph, *n*-alkanes/C16 and C17/C29 ratios were 1.3/1.4, 1.9/2.0, 3.7/4.0, 25/33 and 0.4/0.2, respectively. These very close values confirmed that both deposits had the same aliphatic distribution patterns. In addition, the magnitude of the unresolved complex mixture (UCM) (i.e., the "hump" under the *n*-alkanes on a gas chromatographic trace) compared to the TAHs was nearly the same in the biofilm and in the OL, since the UCM/R values were estimated at 10 and 12 for the biofilm and the OL, respectively (Table 1). The two fractions of GBS (GBSi and GBSs) exhibited almost the same aliphatic distribution patterns, with the exception of GBSi which showed more high weight compounds than GBSs (Figure 4). These two aliphatic distributions contrasted significantly with the biofilm and OL distributions. They were centred on C18 and most of the *n*-alkanes were light compounds (carbon number ≤ 20). LMW/HMW values, estimated at 1.5 and 4.9 for the GBSi and the GBSs respectively, underlined the predominance of light compounds (Table 1).

PAH distributions. Aromatic distribution patterns were similar for all the deposits. The same PAHs were observed, i.e. a group containing phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene,

benzo[*a*]anthracene and chrysene (Figure 5). Phenanthrene, fluoranthene and pyrene were the most abundant PAHs. Indeed, their sum accounted for 96, 98, 89 and 88 % of the total PAHs for biofilm, OL, GBSi and GBSs, respectively.

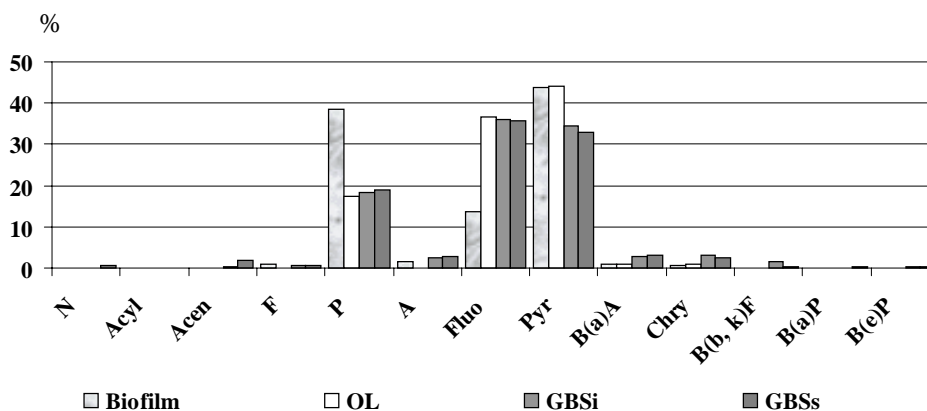


Figure 5. PAH relative distributions in the different deposits

Relative parts of the 3 main PAHs were almost similar in OL, GBSi and GBSs, whereas the biofilm was composed of a greater percentage (38.5 %) of phenanthrene and a lower percentage of fluoranthene (17.4 %). The greater relative part of phenanthrene led to the most important LMW/HMW value for the biofilm since these ratios were estimated at 0.4, 0.1, 0.2 and 0.3 for biofilm, OL, GBSi and GBSs, respectively. The Alk/NAIk ratios, depicted in Table 1, indicated that no alkylated PAHs were detected in the biofilm and the OL whereas alkylated PAHs accounted for 6.5 and 7.4 % of the total PAHs in the GBSi and the GBSs, respectively.

Therefore, TAH distributions in the biofilm and in the OL being similar, the biofilm could be used as an indicator of the aliphatic hydrocarbon pollution of the OL. The PAH distribution in the biofilm was found to be slightly different than the other deposit distributions. Nevertheless, for future research, the PAH analysis in the biofilm could be carried out in order to estimate the main PAHs present in the OL and the GBS. Indeed, the 6 main PAHs detected in all the deposits were the same.

IV CONCLUSIONS

The observation of the biofilm architecture under transmission electronic microscope has shown that a uniform film of bacteria, forming the biofilm, totally covered a thick organic matrix. This bacteria layer / organic matrix complex had a large cohesion due to EPSs, secreted by bacteria, which acted as a genuine glue. Therefore, the hydrocarbon contents were measured not only in the biofilm itself, but in this complex.

The results from the "Le Marais" catchment, in central Paris, underlined the fact that the hydrocarbon stock in biofilm is not important. Indeed, the parts of TAHs and PAHs stored in the biofilm were only estimated at 0.4 and 0.02 % of the total in-sewer hydrocarbon stock, respectively. TAHs and PAHs were mainly stored in the GBS (93 and 96 %, respectively) and, to a lesser extent, in the OL (7 and 4 %, respectively). Therefore, we concluded that, in the sewer system of this catchment, the biofilm was not an important source of the wet weather pollution. During a rain event, the biofilm contribution to the hydrocarbon pollution only reached 5 and 1 % of the total in-sewer pollution.

Comparison between the hydrocarbon distributions in the three kinds of deposits gave us information about the reliability of the biofilm as hydrocarbon pollution indicator. Our results showed that TAH distributions in the biofilm and the OL were similar but PAH distribution in the biofilm was slightly different than the other deposit distributions. Thus, in our case, biofilm could be used as an indicator of the aliphatic pollution in the OL.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank both P. Ausset (Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques) and C. Oms (Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement) for scientific support during this research project.

V REFERENCES

- Ahyerre M. (1999). *Bilan et mécanismes de migration de la pollution organique en réseau d'assainissement unitaire*. Ph D. Thesis, University of Paris VI, France, 209 p.
- Ahyerre M., Chebbo G. and Saad M. (2000). Sources and erosion of organic solids in a combined sewer line. *Urban Water*, **2**(4), 305-325.
- Arcangeli J. and Arvin E. (1995). Biodegradation rates of aromatic contaminants in biofilm reactors. *Wat. Sci. Tech.*, **31**(1), 117-128.
- Arthur S., Ashley R.M. and Nalluri C. (1996). Near bed solids transport in sewers. *Wat. Sci. Tech.*, **33**(9), 69-76.
- Cao Y. S. and Alaerts G. J. (1995). Aerobic biodegradation and microbial population of a synthetic wastewater in a channel with suspended and attached biomass. *Wat. Sci. Tech.*, **31**(7), 181-189.
- Crabtree R. W., Ashley R.M. and Gent R. (1995). Mousetrap: modelling of real sewer sediment characteristics and attached pollutants. *Wat. Sci. Tech.*, **31**(7), 43-50.
- Decho A. W. (2000). Microbial biofilms in intertidal systems: an overview. *Cont. Shelf Res.*, **20**, 1257-1273.
- Fuchs S., Haritopoulou T. and Wilhelmi M. (1996). Biofilms in freshwater ecosystems and their use as a pollutant monitor. *Wat. Sci. Tech.*, **34**(7-8), 137-140.
- Galil N. (1994). Comparative study evaluating removal mechanisms of hydrocarbons by fixed film versus suspended growth reactors. *Wat. Sci. Tech.*, **29**(10-11), 531-535.
- Gonzalez A. (2001). *Transport et distribution des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques dans le bassin versant urbain expérimental du Marais à Paris*. Ph D. Thesis, University of Paris XII, France, 313 p.
- Gonzalez A., Garnaud S., Carpentier S., Moilleron R. and Thévenot D. (1999). Significance of dissolved and particulate metal and hydrocarbon determinations in urban runoff samples. *Proceedings of the 8th international conference on urban storm drainage*, 30 Aug.-3 Sept., Sydney, Australia, **4**, 1816-1824.
- Gonzalez A., Moilleron R., Chebbo G. and Thévenot D. (2000). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "le Marais" experimental catchment in Paris centre. *Polycyclic Aromat. Compd.*, **20**, 1-19.
- Gromaire M. C. (1998). *La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : origines et caractéristiques*. Ph D. Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France, 507 p.
- Marsalek J., Rochfort T., Mayer T., Servos M., Dutka B. and Brownlee B. (1999). Toxicity testing for controlling urban wet weather pollution: advantages and limitation. *Urban Water*, **1**, 91-103.

Michelbach S. and Wöhrle C. (1994). Settleable solids from combined sewers : settling, stormwater treatment, and sedimentation rates in rivers. *Wat. Sci. Tech.*, **29**(1-2), 95-102.

Michelbach S. (1995). Origin, resuspension and settling characteristics of solids transported in combined sewage. *Wat. Sci. Tech.*, **31**(7), 69-76.

Oms C., Gromaire-Mertz M.-C. and Chebbo G. (2002). In situ observation of the water-sediment interface using endoscopy. *Proceedings of the 3th international conference on sewer processes and networks*, 15-17 April, Paris, France, 5-12.

Ristenpart E., Ashley R.M. and Uhl M. (1995). Organic near-bed fluid and particulate transport in combined sewer. *Wat. Sci. Tech.*, **31**(7), 61-68.

Rocher V. (2000). *Identification des sources d'hydrocarbures en milieu urbain*. MSc. Thesis, University of Paris XII, France, 47 p.

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*. Ph D. Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France, 333 p.

Schulz W., Brechenmacher M. and Wirth H. (1994). Combined sewer overflow from the city of Munich. *Sci. Tot. Environ.*, **146**, 441-448.

Scott J. A., Karanjkar A. M. and Rowe D. L. (1995). Biofilm covered granular activated carbon for decontamination of stream containing heavy metals and organic chemicals. *Minerals Eng.*, **8**(1-2), 221-230.

Späth R., Flemming H. C. and Wuertz S. (1998). Sorption properties of biofilms. *Wat. Sci. Tech.*, **37**(4-5), 207-210.

Zhang W., Bouwer E., Wilson L. and Durant N. (1995). Biotransformation of aromatic hydrocarbons in subsurface biofilms. *Wat. Sci. Tech.*, **31**(1), 1-14.

HYDROCARBONS AND HEAVY METALS IN THE DIFFERENT SEWER DEPOSITS IN THE “LE MARAIS” CATCHMENT (PARIS, FRANCE): STOCKS, DISTRIBUTIONS AND ORIGINS

(THE SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT, IN PRESS)

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

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

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

*** Faculté de Génie - Université Libanaise, Route de l'aéroport, Beirut, Libanon.

Abstract

The knowledge of the pollution stored in combined sewers is of prime importance in terms of management of wet weather flow pollution since sewer deposits play a significant role as source of pollution in combined sewer overflows. This work, which focused on the hydrocarbon (aliphatic and aromatic hydrocarbons) and metallic (Fe, Zn, Pb, Cu and Cd) pollution fixed to the different kinds of sewer deposits (gross bed sediment [GBS], organic layer [OL] and biofilm), was performed in order to provide a complete overview of the contaminant storage in the “Le Marais” combined sewer (central Paris, France). Firstly, our results have shown that, for all kinds of pollutants, a major part was stored in the GBS (87 to 98 %), a lesser part in the OL (2 to 13 %) and an insignificant part in the biofilm (<1 %). These results demonstrated that the potential contribution of biofilm to wet weather pollution was negligible compared to the OL one. Secondly, the investigation of hydrocarbon fingerprints in each deposit has provided relevant information about contamination origins: (1) aliphatic hydrocarbon distributions were indicative of petroleum input in the GBS and reflected a mixture of biogenic and petroleum inputs in the OL and biofilm, (2) aromatic hydrocarbon distributions suggested an important pyrolytic contamination in all the deposits. Finally, the study of pollutant fingerprints in the different deposits and in the suspended solids going through the collector has shown that: (1) the suspended solids were the major component of OL and biofilm while urban runoff seemed to be the main transport mechanism introducing pollutants in the GBS and (2) the residence times in sewer of OL and biofilm were quite short compared to those for GBS.

Keywords

PAHs, *n*-alkanes, heavy metals, combined sewer, fingerprints

I INTRODUCTION

The importance of the combined sewer overflow (CSO) pollution and its acute impact on receiving waters have been largely demonstrated. Today, reduction of CSO discharges has become a major concern for many municipalities both in order to recover the quality of the receiving water bodies and in order to meet the new European regulations. The development

of CSO management strategies requires an improved knowledge on the pollutant loads in sewer deposits since many authors have underlined their significant role as source of pollution in CSO discharges (Bachoc, 1992; Chebbo, 1992; Krejci et al., 1994; Gromaire, 1998).

Three different categories of sewer deposits have been defined by several authors (Crabtree, 1989; Ahyerre, 1999). Sewer bed deposit, accumulated during dry weather flow periods, can be subdivided into two kinds of deposits: the gross bed sediment (GBS) and the organic layer (OL). The GBS, which has a high mineral content, looks very dark (black and grey) and its particles appear well defined with millimetric diameters, whereas the OL, which has a high organic content, shows a brown colour (Ahyerre et al., 2000; Oms et al., 2003). The third type of deposit is the biofilm. It is composed of a bacteria layer (5-10 μm thick) which totally covers an organic matrix (1-5 mm thick). This complex is attached to the trunk wall at the mean water level (Rocher et al., 2003a).

This work focused on hydrocarbon and heavy metal pollutants which can have a harmful damaging effects on human and environmental health. Aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metals (iron [Fe], zinc [Zn], lead [Pb], copper [Cu] and cadmium [Cd]) were measured in the different sewer deposits and in the waste water (suspended solids [SS] and dissolved phase [DP]) sampled in the combined sewer of the 4th district of Paris (down town). This research program was aimed at:

- investigating the hydrocarbon and heavy metal stocks in the different sewer deposits and assessing the potential contribution of each deposit to the wet weather pollution,
- characterising the hydrocarbon and metallic fingerprints in each sewer deposit,
- elucidating the hydrocarbon origins using aliphatic and aromatic distribution indexes,
- studying the formation processes and the residence times of each deposit using the hydrocarbon and metallic signatures.

II MATERIALS AND METHODS

II.1 Sampling site

This research was performed on a 42 ha experimental urban catchment, the “Le Marais” catchment, located in the historical centre of Paris (Chebbo et al., 2001). It is a densely populated residential area (295 inhabitants per hectare) with small businesses and almost no industrial activities. The catchment area can be divided into 3 kinds of urban surfaces, leading to 3 types of runoff: roofs (54.5%), streets (23%) and surfaces such as courtyards, public squares and gardens (22.5%) (Gromaire et al., 2001). 90 % of the catchment is impervious which is typical of a dense town centre. The sewer network is combined and completely man-entry. It includes three ovoid trunks (“Vieille du Temple”, “St Gilles” and “Rivoli”) and around 50 egg-shaped collectors (Fig. 1). “Vieille du Temple” and “St Gilles” trunks flow into “Rivoli”. Experiments were carried out in the “St Gilles” trunk, which is 798 m long, with a rectangular flow section of 0.7 m height and 0.6 m width and an equivalent slope of 0.04 %. It was chosen because it contained a significant amount of all types of sewer deposits.

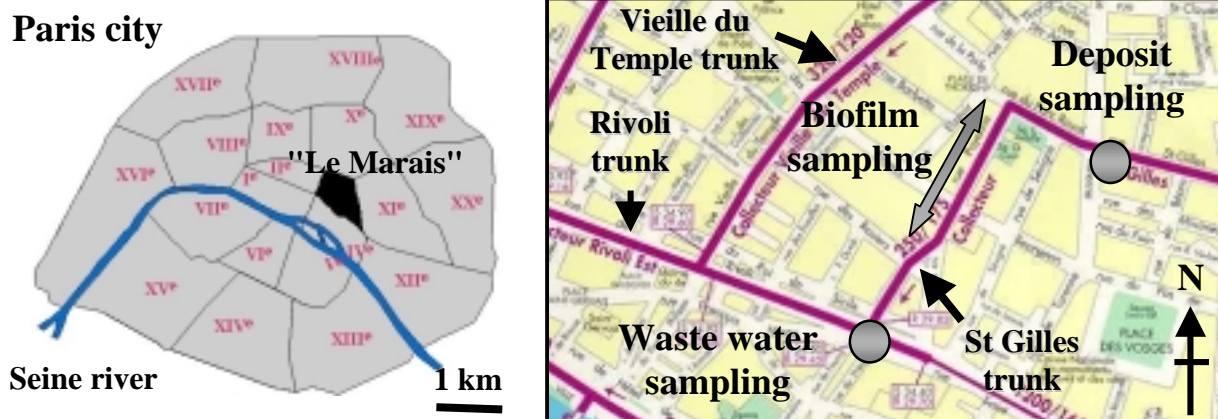


Fig. 1. Location of deposit and waste water sampling in the "Le Marais" experimental urban catchment (Central Paris)

II.2 Sampling procedures

Bed deposits, i.e. the GBS and the OL, were sampled at the top of the "St Gilles" trunk (600 m upstream "Rivoli" trunk). The biofilm was sampled every 25 to 50 m from the St Gilles-Rivoli junction up to 600 m upstream (Fig. 1). The GBS was sampled with an adapted shovel that isolated the sediment during sampling and trapped the fine particles of the sediment (Fig. 2). The system used to sample the OL was composed of a PVC box (85x30x50 cm) opened on two opposite sides so that water can flow through it (Ahyerre et al., 2000). Two panels closed the box. The unit was inserted into the GBS in the direction of the flow. Samples were taken after each 5 to 10 dry weather day period. For sampling, the two panels were lowered and the water in the box was pumped out with a peristaltic pump. When all the wastewater was pumped, the OL was scraped until reaching the GBS. The GBS and the OL were sampled simultaneously during 2 months (from January to February 2001) and 5 samples were collected. The biofilm, attached to the pipe wall, was scraped off using a little metallic scraper for hydrocarbon analysis and using a porcelain scraper for metal analysis; 14 and 17 samples were collected, in december 2000, for hydrocarbon and metal measurements, respectively (Rocher et al., 2003a).

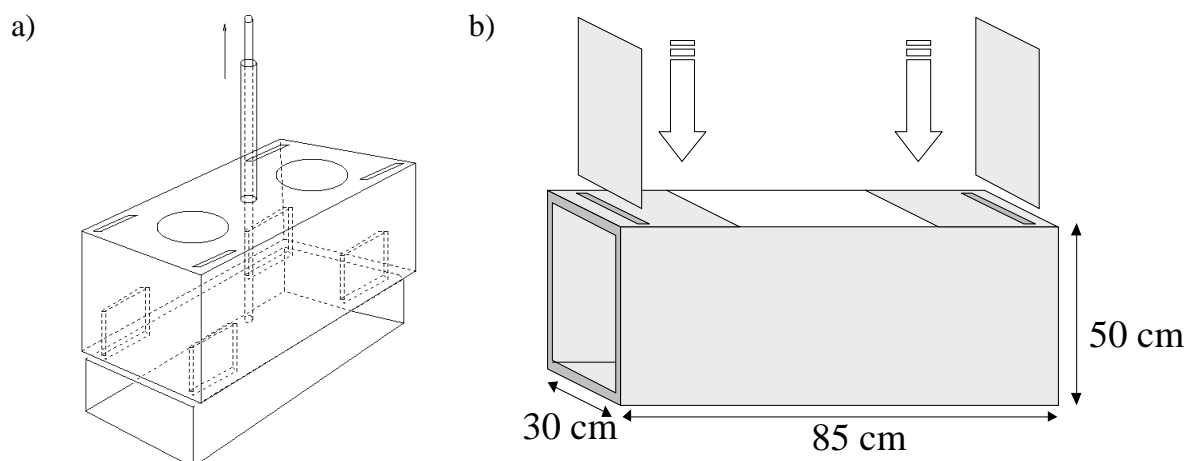


Fig. 2. Sampling system for (a) gross bed sediment and (b) organic layer (Ahyerre et al., 2000)

Waste water was sampled using an automatic sampler (Buhler PB MOS) located in the "St Gilles" trunk. Samples were taken in the mid-depth of the flow with a sampling hose of 1 cm diameter. The sampler pumped 100 ml per hour during 24 hours. Then, all sub-samples were mixed in one sample. From February to March 2002, 7 waste water samples were collected.

II.3 Experimental procedures

II.3.1 Physico-chemical parameters

The physico-chemical nature of the sewer deposits was investigated since all samples were analysed for volatile solid content (VSC), established following the NFU-44-160 AFNOR method (calcination at 480°C), and for water content (dried until constant weight at 40°C).

II.3.2 Hydrocarbon analysis

All samples were analysed for the aliphatic hydrocarbons (*n*-C10 to *n*-C33) and the 16 PAHs selected from the US-EPA priority list and their alkylated derivatives. All solvents used for hydrocarbon analysis were purified by distillation. To avoid contamination, the glassware used for sampling and analysis was cleaned with 5 % Decon detergent (Prolabo), rinsed with de-ionised water (Milli-Ro, Millipore SA) and heated at 450°C for 2 h to eliminate any trace of organic matter.

Extraction procedures depended on the type of samples. For deposit samples (GBS, OL and biofilm), about 1 to 2 g dw (dry weight) were Soxhlet extracted (Prolabo) for 10 minutes with a CH₂Cl₂-MeOH mixture (35 ml / 5 ml) after addition of perdeuterated internal standards (dodecane D₂₆, tetracosane D₅₀, triacontane D₆₂, naphthalene D₈, phenanthrene D₁₀, pyrene D₁₀ and benzo[*a*]pyrene D₁₂). The extract was then concentrated to dryness under nitrogen flux (N5.0, Linde Gaz). Then 500 µl of hexane (Merck) were added. For liquid samples (waste water), an aliquot, typically 2 l, was 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 a glass filtration unit in order to separate dissolved and particulate phases. Particulate matter was dried to a constant weight at 40°C and Soxhlet extracted in the same way as deposit samples. After addition of perdeuterated internal standards, the dissolved phase was extracted by simple liquid-liquid extraction in a separation funnel using four successive 30 ml additions of CH₂Cl₂ (Merck). Before the last extraction, sample pH was adjusted to 2 using concentrated H₂SO₄ (Merck). Each of the four portions was shaken with the filtrate sample for 10 min. The extracts were then combined, dried using CaCl₂ (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. Then 500 µl of hexane were added.

These aliquots were fractionated into two fractions on a chromatographic column of 2 g of activated silica gel (Aldrich, 5.5 mm ID x 30 cm in length), with 4 ml hexane and 6 ml CH₂Cl₂-hexane (80/20, v/v). The aliphatic hydrocarbons were eluted with hexane (F1) and PAHs with the CH₂Cl₂-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 chromatographic injection.

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 0.5 µm film thickness (Hewlett Packard). The carrier gas was helium (1.0 ml.min⁻¹). The injector temperature was set to 300°C and 1 µl was injected. The column temperature was programmed from 70 to 300°C (5°C.min⁻¹) and held for 24 min at 300°C. System control and data acquisition were monitored with a HP ChemStation software. The GCD apparatus was operating in the scan mode. The whole analytical procedure was validated using certified sample (marine sediment SRM1941a [NIST]), which is certified for PAHs, whereas aliphatic concentrations are given as non-certified, i.e. indicative (Gonzalez et al., 1999).

II.3.3 Metal analysis

The heavy metals measured in each sample were Fe, Zn, Pb, Cu and Cd. All the materials used for sampling and analysis were cleaned following this procedure: (1) washing with standard detergent and rinsing with deionised water (Milli-Ro, Millipore SA), (2) complete immersion in a 2 % Extran bath during 24 h, (3) rinsing with ultra pure water (18.2 M Ω Milli-Q water, Millipore SA) and complete immersion in a 10 % HNO₃ bath (HNO₃ 68 % normapur, Prolabo) during 24 h, (4) rinsing with ultra pure water and drying 24 h under a class 100 laminar hood, (5) sealing into a plastic bag. Membranes used for sample filtration (Sartorius, cellulose nitrate, 0.45 μ m porosity), before trace metal determination, were treated as follow: (1) immersion into a 5 % HNO₃ solution during 24 h, (2) rinsing with ultra pure water and storing in a ultra pure water bath.

Acid digestion procedures depended on the type of samples. For deposit samples (GBS, OL and biofilm), about 0.5 to 1 g dw was digested in a Teflon cup with conc. HNO₃ (18 ml) and conc. HClO₄ (2 ml). The liquid was evaporated to dryness in a sand bath at 100°C. The final residue was dissolved using 30 ml of 1N HNO₃. After a 15 mn-centrifugation at 3500 rpm, the supernatant was stored at 4°C prior to analysis. For liquid samples (waste water), an aliquot, typically 500 ml, was filtered at 0.45 μ m, in a polyethylene filtration unit in order to separate dissolved and particulate phases. Particulate matter was dried to a constant weight at 40°C and digested in the same way as the deposit samples. The filtrate was acidified at pH 1 with conc. HNO₃ and stored at 4°C prior to analysis.

Dissolved and bulk metals were determined using a flame (Fe, Zn, Pb, Cu) and furnace (Cd) atomic absorption spectrophotometer (Perkin Elmer 1100B) with argon flow (N5.6, Linde Gaz) and deuterium lamp for non specific absorption correction (matrix effect). For Cd determination, NH₄H₂PO₄ (Merck, Suprapur) was added for matrix modification and prevention of Cd loss by volatilisation.

III RESULTS AND DISCUSSION

III.1 Sewer deposit characterisation

As previously noticed, the bed sediment, accumulated during dry weather flow periods, is generally composed of the GBS and the OL. In the “St Gilles” trunk, which is a middle size collector, the depth of GBS was between 5 to 40 cm (Ahyerre, 1999; Oms et al., 2003) and the OL one was between 2 and 15 cm (Oms et al., 2003). The third deposit observed in the “St Gilles” trunk was the biofilm. It was fixed to the trunk wall at the mean water level all through the collector, i.e. from the “St Gilles”-“Rivoli” junction up to 650 m upstream. Contents of volatile solids, hydrocarbons (aliphatic and aromatic compounds) and heavy metals measured in these three types of sewer deposits are reported in this section. Concerning the GBS, two grain size fractions, i.e. inferior and superior to 400 μ m, were considered, GBSi and GBSs, respectively.

III.1.1 Volatile solid content

Table 1 shows the physico-chemical parameters measured in the 3 types of sewer deposits. Firstly, we observe that the humidity content of the GBS was very low compared to the other kinds of deposits. Secondly, these results illustrate that the GBS had an inorganic nature (VSC of 6.6 %) whereas the OL and the biofilm had an organic nature (VSC of 51 and 60 %, respectively).

Table 1. Physico-chemical parameters measured in the different sewer deposits sampled in the “St Gilles” trunk (Central Paris)

Samples	n	Moisture contents (%)			Volatile solids content (%)		
		d10	d50	d90	d10	d50	d90
Gross bed sediment	5	29.0	32.0	41.2	5.9	6.6	10.9
Gross bed sediment (< 400 µm)	5	-	-	-	6.8	7.6	8.9
Gross bed sediment (≥ 400 µm)	5	-	-	-	5.2	7.4	8.8
Organic layer	5	74.3	85.5	90.4	38.8	51.4	70.5
Biofilm	17	87.3	90.0	92.7	55.5	60.5	67.4

n: number of samples

These results are in good agreement with previous studies carried out in the Paris combined sewer. Indeed, Ahyerre et al. (2000) reported that the median VSC in the GBS, OL and biofilm extrated from the “Vieille du Temple” trunk (“Le Marais” catchment) were 9.6, 68 and 58 %, respectively. Moreover, a recent research program, focusing on the GBS, exhibited that, at the whole Paris network scale, the median VSC in this sediment only reached 7.2 % (Rocher et al., 2003b). Studies undertaken in other European countries have also underlined these sediment properties. For example, experiments carried out in United-Kingdom (Crabtree, 1989; Arthur, 1996) and in Germany (Ristenpart, 1995; Ristenpart et al., 1995) showed that VSC were between 3 and 15 % in the GBS and between 50 and 80 % in the OL, respectively.

III.1.2 Hydrocarbon contents

The range of total aliphatic hydrocarbon (TAH) and total PAH contents measured in the different sewer deposits are summarized in Table 2 and the Fig. 3 illustrates the median values.

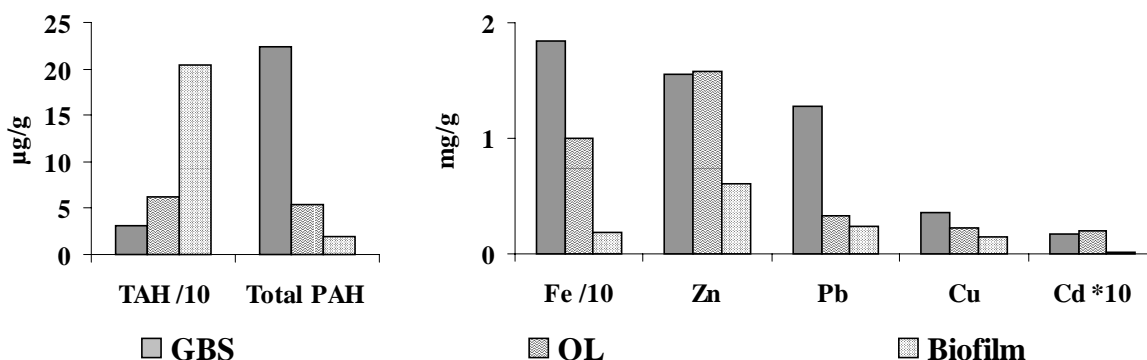


Fig. 3. TAH, PAH and heavy metal contents ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw and $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ dw) measured in the gross bed sediment, the organic layer and the biofilm sampled in the “St Gilles” collector (central Paris)

For TAHs, median contents were estimated at 31, 62 and 204 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw in the GBS, OL and biofilm. High TAH amounts in the biofilm and, to a lesser extent, in the OL were probably linked to the biological nature of these two deposits. An opposite trend was observed for PAHs since median contents were 23.3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw in the GBS and only 5.4 and 2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw in the OL and biofilm. For aliphatic hydrocarbons, our results are in good agreement with previous study carried out in this urban catchment. Indeed, Gonzalez (2001) reported that median TAH contents in GBS, OL and biofilm were 34, 125 and 268 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw. For aromatic hydrocarbons, contamination levels observed in this work are 2 to 7 times higher than those reported by Gonzalez (2001) which ranged from 0.5 to 3.3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw.

Table 2. Values of TAH, PAH and heavy metal contents in the three kinds of combined sewer deposits sampled in the “St Gilles” trunk (central Paris)

		Gross Bed Sediment (n = 5)						Organic Layer (n = 5)			Biofilm (n = 14–17)			
		< 400 µm			≥ 400 µm			d10	d50	d90	d10	d50	d90	
		d10	d50	d90	d10	d50	d90							
This work	TAH (µg/g)	24	35	64	21	30	149	55	62	85	119	204	262	
	Total PAH (µg/g)	5.2	11.6	71.5	3.4	25.7	39.7	2.1	5.4	31.7	0.1	2.0	5.5	
	Fe (mg/g)	20.2	20.9	23.2	15.9	17.7	26.2	3.8	10.0	37.2	0.9	1.8	4.0	
	Zn (mg/g)	1.7	1.9	2.0	1.2	1.5	2.1	1.5	1.6	1.7	0.2	0.6	1.6	
	Pb (mg/g)	0.69	0.85	1.37	0.73	1.40	3.18	0.25	0.33	0.47	0.04	0.23	0.66	
	Cu (mg/g)	0.56	0.61	0.79	0.15	0.28	0.43	0.20	0.22	0.26	0.04	0.14	0.41	
	Cd (mg/g)	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.04	0.01	0.02	0.06	<DL	<DL	<DL	
Previous studies (1994-1999)	Gonzalez (1)	TAH (µg/g)	-	32	153	5	35	369	97	125	260	198	268	518
		Total PAH (µg/g)	-	2.7	6.9	0.6	3.3	9.5	0.6	2.9	8.0	0.1	0.5	17.6
	Garnaud (2)	Zn (mg/g)	2.6	4.3	13.9	05	3.0	4.4	-	1.3	-	-	21.4	-
		Pb (mg/g)	1.25	1.94	3.83	0.48	1.37	4.92	-	0.21	-	-	3.89	-
		Cu (mg/g)	0.51	0.91	2.71	0.10	0.19	0.37	-	0.13	-	-	2.91	-
		Cd (mg/g)	0.002	0.005	0.013	0.001	0.002	0.002	-	0.001	-	-	0.013	-

(1) Gonzalez, 2001; Moilleron et al., 2002. (2) Garnaud, 1999.

III.1.3 Heavy metal contents

The range of heavy metal contents are summarized in Table 2 and the Fig. 3 presents the median values. Firstly, this figure underlines that, for the majority of metals, the highest metallic loads among the two kinds of bed deposits was found in the GBS. In this deposit, contents of Fe, Zn, Pb, Cu and Cd were 18.2, 1.53, 1.30, 0.33 and 0.017 mg.g⁻¹ dw, respectively. Nearly similar contents of Zn, Cu and Cd were measured in the OL (1.58, 0.22 and 0.020 mg.g⁻¹ dw), while Fe and Pb contents in OL (10 and 0.33 mg.g⁻¹ dw) were 2 to 4 times lower than the GBS ones. The results here are in good agreement with a previous study carried out in this urban catchment (Garnaud, 1999). Indeed, except for the Zn load in the GBS (3.2 mg.g⁻¹ dw) which is twice as high as the values here, Garnaud (1999) reported quite similar contamination levels in the GBS (difference below 10 %) and OL (difference below 40 %) for Zn, Pb, Cu (Table 2).

Secondly, Fig. 3 highlights the significant difference between the metallic loads in these bed deposits and in the biofilm. In this latter, contents of Fe, Zn, Pb and Cu were only 1.8, 0.6, 0.23 and 0.14 mg.g⁻¹, respectively. Thus, depending on the metal considered, metal contents in the biofilm were 2.5 to 10 and 1.4 to 5.5 times smaller than GBS and OL ones, respectively. This result is of prime importance since it proves that, in this type of middle size collectors, there is no phenomenon of metallic accumulation in biofilm. The fact that biofilm does not accumulate metals is probably linked to the hydraulic conditions inside the combined sewer system i.e. (1) the quite high dry weather flow velocity – between 0.05 and 0.4 m.s⁻¹ (Oms, 2003) – which tends to inhibit metals passing from waste water to biofilm and (2) the regular occurrence of rain events which induces the biofilm erosion and, consequently, limits its residence time in the collector. The results here invalidate conclusions drawn from the previous experiment led on this catchment (Garnaud, 1999; Chebbo et al., 2001) suggesting that biofilm might strongly accumulate metallic elements (Table 2). It is probable that the differences could be explained by the development of the sampling procedures between these studies. Indeed, a recent research program (Rocher et al., 2003a), focused on the biofilm, has described, using a Transmission Electronic Microscope, the structure of the sewer biofilm and has provided new knowledge required to identify and collect the biofilm in a combined sewer without error.

III.2 Pollutant stocks in the different kinds of sewer deposits

Fig. 4 represents the distributions of hydrocarbons and heavy metals between the different sewer deposits in the “St Gilles” collector.

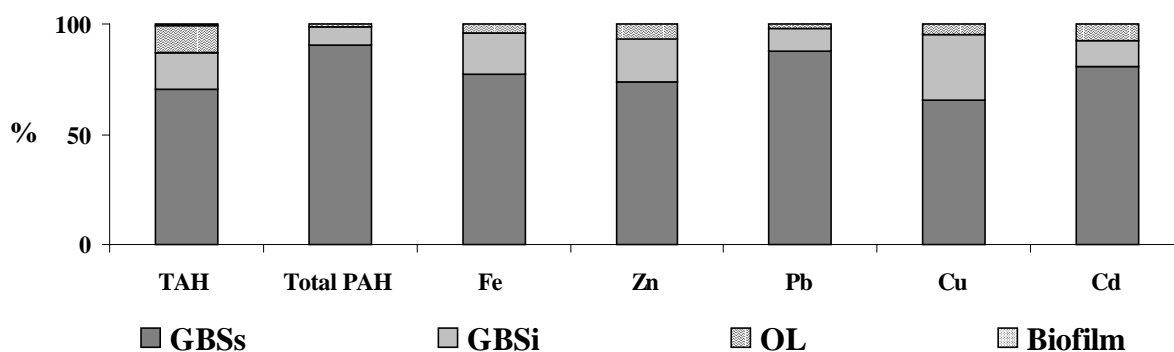


Fig. 4. Distribution of hydrocarbons (TAH and Total PAH) and heavy metals (%) between the different sewer deposits in the “St Gilles” trunk (central Paris)

The pollutant masses stored in each deposit were assessed by multiplying the pollutant loads by dry masses. Deposit masses used for calculation were 13700, 2800, 1200 and 22 kg for GBSs, GBSi, OL and biofilm, respectively. These masses were estimated by Ahyerre (1999) and Oms et al. (2003) who established GBS and OL profiles in the collector “St Gilles” using a measuring rod and an endoscope. Whatever the pollutant considered, the highest pollutant mass was found in the GBS. Percentages of TAHs and PAHs stored in the GBS reached 87 and 98 % of the total in-sewer stock, respectively. Percentages of Fe, Zn, Pb, Cu and Cd in this deposit were 96, 93, 98, 96 and 92 % of the total in-sewer stock, respectively. Moreover, a great part of the hydrocarbon and heavy metal pollutants was fixed to the coarse particles of the GBS (>400 μm). TAHs, PAHs and heavy metals associated to this coarse fraction represented 70, 90 and from 66 to 87 % of the total in-sewer stock, respectively. Remaining pollutants were mainly stored in the OL. Indeed, TAHs, PAHs and heavy metals contained in this layer represented 13, 2 and from 2 to 8 % of the total in-sewer stock, respectively. Hence, pollutant stocks in the biofilms were much smaller than for the GBS and OL. Whatever the pollutant considered, the portion of pollutants stored in the biofilms were lower than 1 % of the total in-sewer stock.

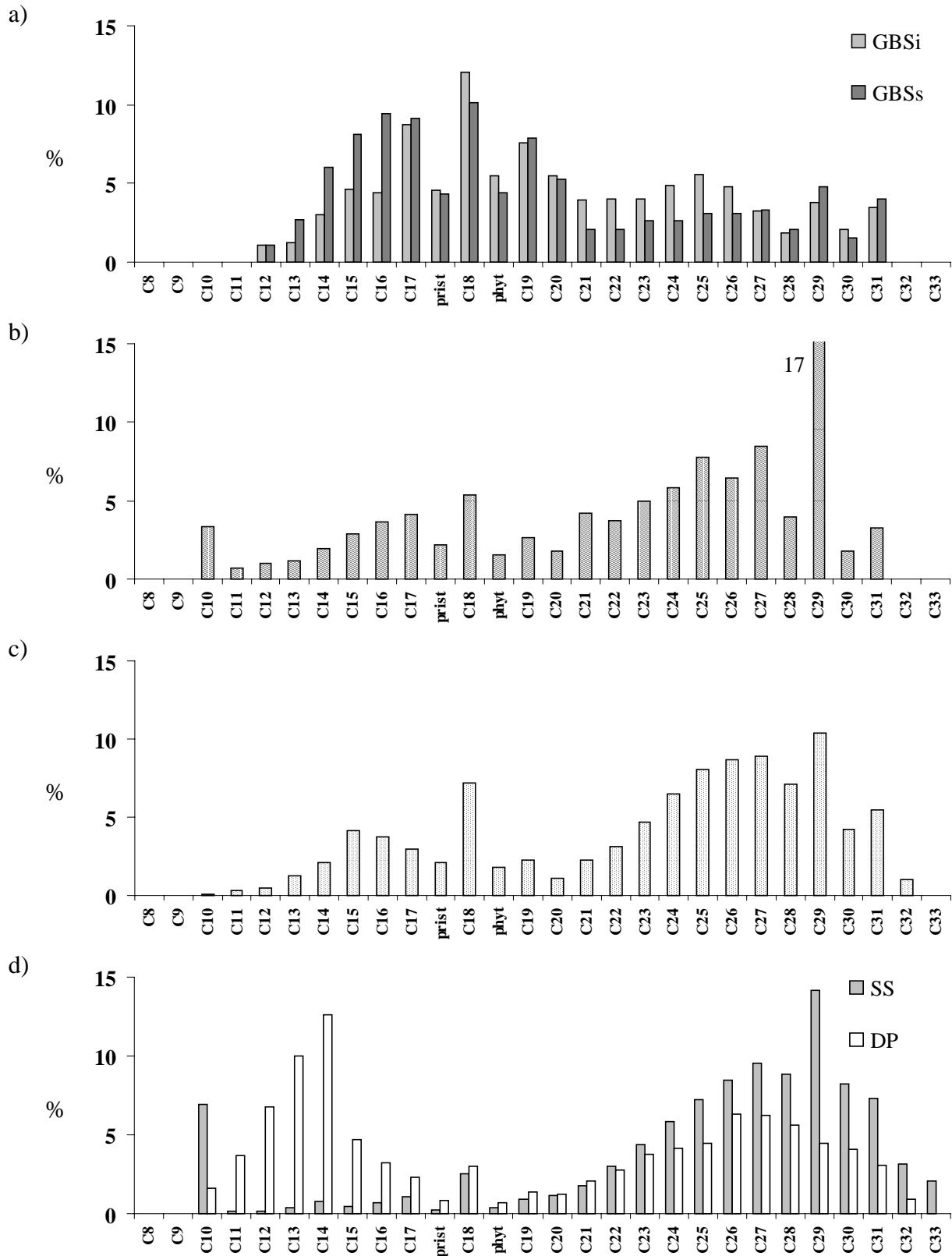
III.3 Sewer deposits as potential wet weather pollution sources

A previous study showed that, during rain events, an important part of pollution originates from in-sewer sources, i.e. coming from the bed deposit resuspension and the biofilm erosion (Gromaire, 1998). The main mechanism involved is the shear stress resulting from the increased velocities under storm flow conditions (Crabtree et al., 1995; Michelbach, 1995; Ahyerre et al., 2000). Recent studies have established that the OL was the main source of eroded solids (Ristenpart et al., 1995; Ahyerre et al., 2000; Chebbo et al., 2001). In the work described here, to approximately assess the contribution of the different kinds of sewer deposits to the wet weather pollution, it was assumed that (1) the GBS was not resuspended, (2) the OL was entirely resuspended and (3) the biofilm was entirely eroded. These hypotheses were accepted even if, in fact, the GBS might be partially eroded, a little part of the OL might resist resuspension and a part of the biofilm might resist erosion (Arthur et al., 1996; Ahyerre, 1999). Admitting these hypotheses, the OL contribution to TAH and PAH pollution reached 94 and 99 % of the total in-sewer pollution respectively, while the biofilm contribution was only 6 and 1 % respectively. A similar trend was observed for metals since, whatever the metal considered, the OL contribution to metallic pollution was above 98 % of the total in-sewer pollution whereas the biofilm contribution was below 2 %. These results emphasize that, at the “Le Marais” catchment scale, the biofilm was not an important source of wet weather pollution and can be disregarded.

III.4 Pollutant fingerprints in the different sewer deposits

III.4.1 Aliphatic hydrocarbons

More than 20 resolved hydrocarbons or *n*-alkanes, i.e. from *n*-C10 to *n*-C33, have been identified in the different samples. In addition, pristane (Prist) and phytane (Phyt), two isoprenoids, were also regularly observed. Fig. 5 illustrates the distributions of *n*-alkanes and isoprenoids in the sewer deposit (GBS, OL and biofilm) and waste water (SS and DP) samples.



Cn values (n=8 to 33) represent the 26 *n*-alkanes measured during this study; n refers to the carbon number of the linear chain.

Fig. 5. Distributions of *n*-alkanes and isoprenoids (%) in (a) the gross bed sediment (grain size fractions above and below 400 μ m), (b) the organic layer, (c) the biofilm and (d) the waste water (suspended solids and dissolved phase) sampled in the “St Gilles” trunk (central Paris)

Concerning sewer deposits, the GBS showed an aliphatic distribution pattern very different to the other deposits. The aliphatic distribution patterns of the two GBS fractions (GBSi and

GBSs) were centred on *n*-C18 and most of *n*-alkanes were light compounds (carbon number ≤ 20). The light / heavy molecular weight hydrocarbon ratios (LMW/HMW), estimated at 1.4 and 2.2 for the GBSi and the GBSs, respectively, underlined the predominance of light compounds (Table 3). The other deposits, i.e. the OL and the biofilm, exhibited a distribution pattern mainly peaked at around *n*-C29. Contrary to the GBS case, heavy compounds (carbon number > 20) were predominant since the LMW/HMW ratios were calculated at 0.5 and 0.4 for OL and biofilm, respectively (Table 3). The heavy *n*-alkane predominance in OL and biofilm has been already noticed in the "Le Marais" combined sewer, since Gonzalez (2001) reported that heavy compounds represented more than 60 and 85 % of TAHs in OL and biofilm, respectively.

Table 3. Values of alkane and PAH indices for the three kinds of sewer deposits and the waste water (suspended solids and dissolved phase) sampled in the "St Gilles" trunk (central Paris)

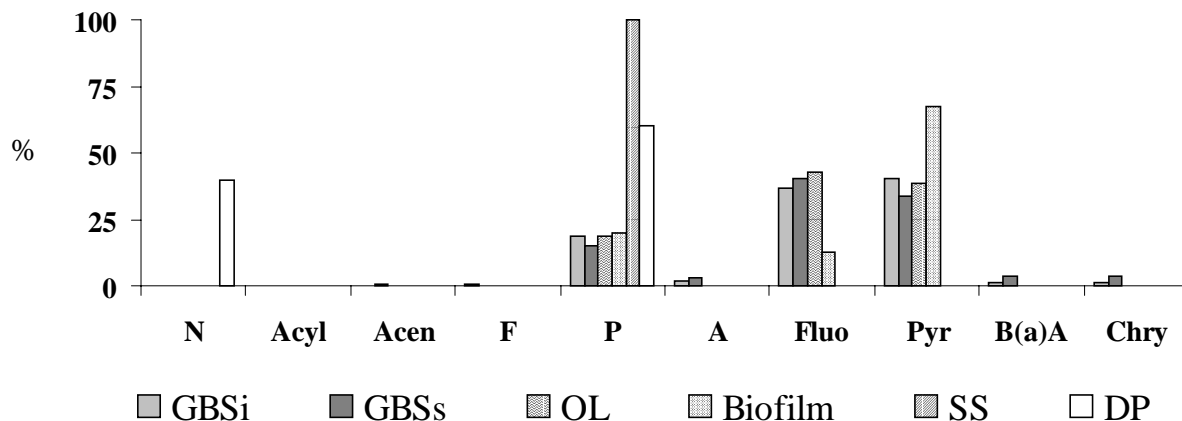
	Combined sewer deposits				Waste water		
	Gross Bed Sediment		Organic Layer	Biofilm	Suspended solids	Dissolved phase	
	< 400 μm	$\geq 400 \mu\text{m}$					
Alkanes	MAH	C18	C18	C29	C29	C29	C14
	% MAH	12	10	17	10	14	13
	LMW/HMW	1.4	2.2	0.5	0.4	0.2	1.1
	UCM ($\mu\text{g/g or l}$)	433	218	463	1571	3742	247
	UCM/R	14.9	6.0	7.2	8.9	6.0	5.4
	CPI	1.1	1.1	1.5	1.1	1.0	0.9
	Prist / Phyt	0.8	1.0	1.4	1.2	0.6	1.2
	C17 / Prist	1.9	2.1	1.9	1.4	4.5	2.7
	C18 / Phyt	2.2	2.3	3.5	3.9	6.8	4.3
	<i>n</i> -alkanes / C16	23	11	27	26	140	31
	C17 / C29	2.3	1.9	0.2	0.3	0.1	0.5
PAHs	MPAH	Pyr	Fluo	Fluo	Pyr	P	P
	%MPAH	40	40	43	67	100	60
	LMW/HMW	0.26	0.22	0.23	0.25	-	-
	Alk. / Par.	0.07	0.09	0.0	0.0	0.0	0.0

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

III.4.2 Aromatic hydrocarbons

All samples were analysed for the 16 PAHs from the US-EPA list and their alkylated derivatives. Fig. 6 illustrates the PAH distributions in all the sewer deposits and in the waste water. Global PAH distribution patterns were nearly similar for all the deposits i.e. characterised by an abundance of heavy compounds. Values of the light molecular weight

PAH (2-3 rings) / heavy molecular weight PAH (4-6 rings) ratios (LMW/HMW) were 0.26, 0.22, 0.23, 0.25 for GBSi, GBSs, OL and biofilm, respectively (Table 3).



N: Naphtalene, Acyl: Acenaphthylene, Acen: Acenaphthene, F: Fluorene, P: Phenanthrene, A: Anthracene, Fluo: Fluoranthene, Pyr: Pyrene, B(a)A: Benzo[a]Anthracene, Chry: Chrysene

Fig. 6. PAH distributions (%) in the gross bed sediment (grain size fractions above and below 400 µm), the organic layer, the biofilm and the waste water (suspended solids and dissolved phase) sampled in the “St Gilles” collector (central Paris)

A similar trend was observed in the combined sewer system of Bad Mergentheim (Germany), since Michelbach and Wöhrle (1993) reported that heavy PAHs accounted for more than 80 and 90 % of total PAHs in sewer sediment and biofilm. Moreover, whatever the deposits considered, phenanthrene (P), fluoranthene (Fluo) and pyrene (Pyr) were identified as the most abundant compounds since their sums accounted for 95, 89, 100 and 100 % of total PAHs in the GBSi, GBSs, OL and biofilm. Nevertheless, the two fractions of GBS were distinguishable from the other deposits by (1) the presence of other heavy PAHs such as anthracene (A), benzo[a]anthracene (B(a)A) and chrysene (Chry) (2) and the presence of alkylated derivatives illustrated by alkylated derivative / parent compound ratios of 0.07 and 0.09 for the GBSi and GBSs, respectively.

III.4.3 Metal fingerprints

Five heavy metals (Fe, Zn, Pb, Cu and Cd) were measured in all samples. Fig. 7 illustrates the metallic distributions in the sewer deposits and waste water without taking into account the major crustal element: Fe.

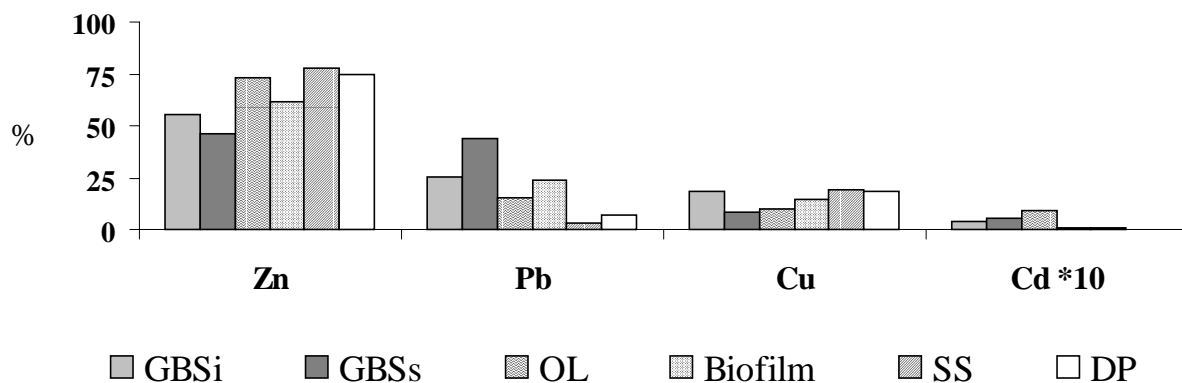


Fig. 7. Heavy metal distributions (%) in the gross bed sediment (grain size fractions above and below 400 µm), the organic layer, the biofilm and the waste water (suspended solids and dissolved phase) sampled in the “St Gilles” collector (central Paris)

Fe was excluded from this representation because of its strong predominance which is harmful to the graphic readability. Indeed, the relative part of this crustal element was above 80 % of the total metals in bed deposits and was nearly 65 % of the total metals in biofilm. Whatever the deposit considered, Zn was identified as the most abundant metal. In the gross sediment, Zn proportion was estimated at 56-46 % of the total metals for GBSi-GBSs, respectively. Predominance of this element was much more marked in the other deposits, since Zn accounted for 73 and 62 % of the total metals for OL and biofilm, respectively. Zn predominance in sewer deposits has already been noticed by several authors. Thus, Garnaud (1999) reported that Zn represented 60-66, 79 and 76 % respectively of the total metals for GBSi-GBSs, OL and biofilm extracted from the Paris combined sewer. High proportion of Zn in sewer deposits was also observed in other European countries. For example, Michelbach and Wöhrle (1993) showed that Zn accounted for 85 and 87 % of the total metals in sewer sediment and biofilm extracted from the combined sewer of Bad Mergentheim (Germany). Besides the Zn predominance, metal distributions in all the sewer deposits were characterised by the presence of Pb and Cu. In the GBS, the relative part of Pb was important as it reached 26-44 % of the total metals for GBSi-GBSs. In the other deposits, this proportion was slightly lower since it was assessed at 15 and 24 % of total metals in OL and biofilm. Contrary to the Pb case, relative parts of Cu were nearly similar in all kinds of sewer deposits, i.e. between 9 and 18 % of the total metals. These results are in good agreement with a previous study carried out in the Paris sewer network where Garnaud (1999) reported that the relative part of Pb was 27-30, 13 and 14 % respectively of total metals in GBSi-GBSs, OL and biofilm and the relative part of Cu was between 4 and 13 % of total metals in all sewer deposits.

III.5 Hydrocarbon origins in the different sewer deposits

The aliphatic and aromatic hydrocarbon distributions differ according to the production sources. The evaluation of *n*-alkane and PAH distribution indexes in sewer sediments helped to elucidate the origins of complex hydrocarbon mixtures. The *n*-alkane indexes allowed the identification of biogenic and petrogenic sources while PAH ratios were sensitive indicators of petrogenic and pyrogenic inputs.

III.5.1 Aliphatic hydrocarbons

The analysis of aliphatic distributions in the different sewer (Fig. 5a-c) was carried out using indexes presented in Table 3. The major aliphatic hydrocarbon (MAH) was *n*-C18 in the GBS and *n*-C29 in the OL and the biofilm. Abundance of *n*-C18 in the GBS indicated that this sediment was affected by the impact of petroliferous derivatives (oils) (Colombo et al., 1989) while abundance of *n*-C29 in the OL and biofilm was attributed to biogenic inputs, i.e. terrestrial plants and faecal matter (Moreda et al., 1998). Moreover, LMW/HMW values were found to be upper than 1.4 in GBS and lower than 0.5 in the OL and biofilm (Table 3). These results confirm the MAH index since the petroleum contamination is characterised by a ratio above 1 and the biogenic contamination leads to a ratio lower than unity (Colombo et al., 1989; Moreda et al., 1998). Distinction between biogenic and petrogenic origins can be carried out using the odd/even *n*-alkane predominance. This odd/even predominance can be quantitatively formulated by different specific indexes such as the *n*-C16 ratio (sum of *n*-alkanes / *n*-C16) or the carbon preference index (CPI) defined as the weighted ratio of odd to even carbon-numbered *n*-alkanes in the range *n*-C10 to *n*-C33. The *n*-C16 ratio is usually large (around 50) in biogenic samples due to the dominance of odd *n*-alkanes and is smaller (around 15) in petrogenic samples (Colombo et al., 1989). A value of CPI near unity is typical to petrogenic origin while a greater value (i.e. above 4-5) indicates a biogenic origin (Bomboi and Hernández, 1990; Bouloubassi and Saliot, 1993; Wang et al., 1997). Table 3 shows that

the OL and biofilm were characterised by values of *n*-C16 ratio (27 and 26 respectively) greater than for the GBS (23 and 11 for GBSi and GBSs). In the same way, the CPI value of the OL was calculated at 1.5 whereas for GBS it was 1.1. Surprisingly, the CPI value of the biofilm was equal to that for GBS. Thus, except for the CPI value for biofilm, these two indices confirmed the impact of the biogenic contamination in the OL-biofilm and the petrogenic contamination in the GBS. Nevertheless, the values of these origin indices obtained for the OL and biofilm were lower than those typically attributed to exclusive biogenic impacts (*n*-C16 ratio \approx 50, CPI > 4-5). This reflects the admixture of petrogenic *n*-alkanes, with low odd/even predominance, in these two sewer deposits.

Gas chromatographic traces of aliphatic hydrocarbons were also characterised by an unresolved complex mixture (UCM), i.e. the hump under the baseline on a chromatographic trace. This unresolved portion is generally considered as a mixture of many structurally complex isomers and homologous of branched and cyclic alkanes (Bouloubassi and Saliot, 1993; AboulKassim and Simoneit, 1996). The presence of an important UCM in the aliphatic hydrocarbon chromatograms has a well-known linkage to a contamination by petrogenic hydrocarbons (Colombo et al., 1989). Thus, the absolute UCM content or, alternatively, its relative importance expressed as the ratio of unresolved to resolved compounds (UCM/R) is commonly used as a diagnostic criteria of pollutant origins. In all sewer deposits, UCM was by far the major component of the aliphatic fraction (resolved compounds + UCM). Depending on the sewer deposits, UCM contents varied from 220 to 1570 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw, which accounted for 88-93 % of the total aliphatic fraction, and UCM/R ratios showed values in the range 6-15 (Table 3). These high index values underlined the presence of petroleum contamination since, according to the literature, values below 0.1 indicate a biogenic contamination whereas values above 2 indicate petrogenic inputs (Simoneit, 1989; AboulKassim and Simoneit, 1995; Bouloubassi and Saliot, 1993). Finally, compositions of aliphatic fractions were different in the GBS and in the OL-biofilm. The aliphatic distribution pattern was indicative of predominant petroleum input in the GBS and reflected a mixture of biogenic and petroleum inputs in the OL and the biofilm.

III.5.2 Aromatic hydrocarbons

The aromatic compound distributions differ according to the production sources. The fingerprints of PAHs from pyrolytic or petrogenic origins are different. These differences may be used to elucidate the PAH origins by using various indices presented in Table 3. As previously shown, the global PAH distribution patterns were nearly similar for all deposits, i.e. characterised by the predominance of heavy PAHs. This predominance, underlined by the LMW/HMW ratio values below 0.3, indicated pyrolytic origins for PAHs found in sewer deposits (Soclo et al., 2000). In the same way, P, Pyr and Fluo, which were previously identified as the most abundant PAHs in all deposits, were considered as typical pyrolytic products derived from high-temperature condensation of lower molecular weight aromatic compounds (Khalili, 1995; Soclo et al., 2000). In the GBS case, the impact of pyrolytic contamination was also suggested by the presence of Chry and B(a)A which are considered as markers of combustion processes (Moreda et al., 1998; Soclo et al., 2000). Nevertheless, the presence of alkylated derivatives in the GBS could reflect the admixture of petroleum aromatic compounds since many authors consider that the presence of alkylated homologues is a typical feature of petroleum derivatives (Bompoi and Hernandez, 1991; Bouloubassi and Saliot, 1993; Aboulkassim and Simoneit, 1995; Notar et al., 2001).

III.6 Deposit dynamic in combined sewer

III.6.1 Sewer deposit formation

The objective of this section was to describe the formation processes of the different kinds of sewer deposits. The study of deposit formation was performed by comparing suspended solids pollutant fingerprints with those for sewer deposits. Concerning hydrocarbon pollutants, the aliphatic fraction was only considered since PAH distributions in SS – P accounted for 100 % of total PAH – did not provide relevant information.

Organic layer and biofilm formation. Fig. 5d, which represents the *n*-alkane distributions in the SS and the DP of the waste water flow, shows that SS had an aliphatic distribution pattern very similar to the OL and biofilm ones. Indeed, as for OL and biofilm, the aliphatic distribution in SS was characterised by an abundance of heavy compounds (LMW/HMW = 0.2) and, especially, by a strong predominance of *n*-C29 (14 % of TAHs) (Table 3). The metal distribution in SS was also found to be close to OL and that for biofilm (Fig. 7). Zn was largely predominant (77 % of total metals) and Cu part was in the same order of magnitude as the OL and for biofilm (15 % of total metals). Nevertheless, contrary to what was found in sewer deposits, SS exhibited a metal distribution with a very low Pb percentage (3 % of total metals).

Similarities between the SS, OL and biofilm pollutant fingerprints suggest that the SS were the major components of OL and biofilm. It is possible to assume that, during dry weather flow periods, (1) a part of SS going through the combined sewer settles and leads to the OL accumulation and (2) a small part of SS is fixed to the rough surface of sewer trunk at the mean water level and leads to the biofilm formation. However, SS coming from domestic activities are probably not the only components of OL and biofilm since, as previously noticed, pollutant fingerprints in these two deposits reflected the admixture of anthropic pollutants. Thus, it may be assumed that anthropic pollutant loads may be mainly conveyed into Paris combined sewers by street cleaning waters. Indeed, in Paris, like in many big cities, significant human and financial efforts are devoted to the cleaning of streets in order to control litter and to provide suitable aesthetic and sanitary conditions. In this catchment, street fountains are opened everyday in order to wash the gutter and, from two to five times a week, the sidewalks and gutters are washed with pressurised water jets.

Gross bed sediment formation. Aliphatic hydrocarbon and metal distributions in the GBS were very different to the other deposits and in the SS. These differences demonstrate that the GBS does not originate from the dry weather sedimentation of SS. Pollutant fingerprints in GBS, indicative of petroleum and pyrolytic origins, suggest that urban runoff (streets and roofs) and street cleaning constitute the main transport mechanism that introduces pollutants into the GBS. Therefore, it is possible to assume that some of the particles – the settleable part – introduced by urban runoff and street cleaning waters is deposited in combined sewer leading to the GBS accumulation.

III.6.2 Storage times of deposits in sewer

In combined sewers, the occurrence of hydrocarbon pollutant degradation causes modifications in the hydrocarbon distribution pattern. The extent of these compositional changes mainly depends on the residence time of the hydrocarbon pollutants in the sewer network. Therefore, the degradation degree can provide information about the residence time of the different deposits in a combined sewer.

Aliphatic hydrocarbon fingerprints are generally used as indicators of the changes in chemical composition due to weathering because they are less degradation resistant than PAHs. Among the various *n*-alkane indexes, *n*-alkane / isoprenoid ratios (*n*-C17/Prist and *n*-C18/Phyt), are commonly used to evaluate the biodegradation of *n*-alkane mixtures. Indeed, the isoprenoids being degraded at a slower rate in comparison to *n*-alkanes, low values for the *n*-alkane / isoprenoid ratios indicate the presence of degraded aliphatic hydrocarbons (Colombo et al., 1989; Wang et al., 1994). The ratio used in this study was *n*-C18/Phyt (Table 3). As expected, SS, which were recently introduced into the combined sewer by way of domestic effluents, exhibited a high ratio value (*n*-C18/Phyt = 6.8). All the deposits showed *n*-C18/Phyt values lower than in the SS reflecting that degradation processes have occurred in these deposits. Nevertheless, the degradation degree differed depending on the deposit considered. *N*-alkanes in OL and biofilm, characterised by ratio values of 3.5 and 3.9 respectively, were clearly less degraded than *n*-alkanes in GBSi and GBSs characterised by ratio values of 2.2 and 2.3.

These results emphasize that the residence times of the OL and biofilm in the combined sewer are quite short. These low residence times are linked to the regular occurrence of rain events which induce the OL resuspension and the biofilm erosion. On the contrary, the high degradation degree of the aliphatic hydrocarbons in the GBS showed that this coarse sediment is stored a very long time in the combined sewer. It is possible to assume that the most settleable part of the GBS is retained in the middle sized collector sewers and is only removed by regular operations of sewer pipe maintenance.

IV CONCLUSION

This research program focused on the hydrocarbon and metallic pollution fixed to the different sewer deposits and has provided new data on the contaminant storage in a Paris combined sewer. Firstly, measurements of hydrocarbon and metal contents in the three kinds of deposits have determined the contaminant distribution between GBS, OL and biofilm. For all pollutants, the major part was stored in GBS (87 to 98 %), a lesser part in the OL (2 to 13 %) and an insignificant part in the biofilm (below 1 %). According to these results, at the “Le Marais” catchment scale, the potential contribution of the biofilm to wet weather pollution can be considered as negligible compared to the OL contribution. Secondly, hydrocarbon fingerprints were investigated in each deposit in order to elucidate the contamination origins. Aliphatic hydrocarbon distributions were indicative of prominent petroleum inputs in the GBS and reflected a mixture of biogenic and petroleum inputs in the OL and the biofilm. Aromatic hydrocarbon distributions, characterised by the predominance of P, Pyr and Fluo, suggested an important pyrolytic contamination in all deposits. Finally, the deposit dynamics in the combined sewer were studied by comparing pollutant fingerprints in suspended solids and in sewer deposits. Suspended solids coming from domestic activities were identified as the major component of OL and biofilm while urban runoff and street cleaning seemed to be the main transport mechanism that introduced pollutants into the GBS. Moreover, an evaluation of aliphatic hydrocarbon degradation showed that the residence times in the combined sewer for OL and biofilm were quite short compared to times for the GBS.

These results provide a complete overview of hydrocarbon and metallic pollution accumulated in these combined sewer deposits during dry weather flow periods. This knowledge is needed to better understand the role of sewer deposits as contributors to spilled pollutants from CSOs. The next step of this work is to study the pollutant loads conveyed by the different inputs to the sewer, i.e. road and roof runoff and the sewer effluents (domestic

waste water, industrial effluents, etc.). This investigation is expected to guide new strategies which aim at reducing in-sewer pollution stocks.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank Claire Oms (Cereve) for her scientific support during this research project.

V REFERENCES

- Aboukassim T and Simoneit B. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in particulate fallout of Alexandria, Egypt: sources and applications. *Environ. Sci. Technol.* 1995; 29 (10): 2473-2483.
- Aboukassim T and Simoneit B. Lipid geochemistry of superficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons characterization and sources. *Mar. chem.* 1996; 54: 135-158.
- Ahyerre M. Mass balances and transport mechanisms of organic pollution in combined sewers. *Environmental Science and Technology Ph D. Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées* 1999; 209 p.
- Ahyerre M, Chebbo G and Saad M. Sources and erosion of organic solids in a combined sewer line. *Urban Water* 2000; 2 (4): 305-325.
- Arthur S. Near bed solids transport in combined sewers. *Ph D. Thesis, University of Albertay Dundee* 1996; 204 p.
- Arthur S, Ashley RM and Nalluri C. Near bed solids transport in sewers. *Water Sci. Technol.* 1996; 33 (9): 69-76.
- Bachoc A. Solid transfer in combined sewer networks. *Ph D. Thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse* 1992; 281 p.
- Bomboi MT and Hernández A. Distribution of hydrocarbon concentration from urban runoff. *Science Total Environ.* 1990; 93: 465-480.
- Bomboi MT and Hernández A. Hydrocarbons in urban runoff: their contribution to the wastewaters. *Water Res.* 1991; 25(5): 557-565.
- Bouloubassi I and Saliot A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanol. Acta* 1993; 16 (2): 145-161.
- Chebbo G. Solids in urban wet weather discharges: characteristics and treatability. *Environmental Science and Technology Ph D. Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées* 1992; 410 p.
- Chebbo G, Gromaire MC, Ahyerre M and Garnaud S. Production and transport of urban wet weather pollution in combined sewer systems: the "Le Marais" experimental urban catchment in Paris. *Urban Water* 2001; 3: 3-15.
- Colombo JC, Pelletier E, Brochu C and Khalil M. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.* 1989; 23: 888-894.
- Crabtree RW. Sediments in sewers. *J. Inst. Water Environ. Manage.* 1989; 3: 569-578.
- Crabtree RW, Ashley R and Gent R. Mousetrap: modelling of real sewer sediment characteristics and attached pollutants. *Water Sci. Technol.* 1995; 31 (7): 43-50.

Garnaud S. Transfer and evolution of the metallic pollution in an urban catchment area. Environmental Science and Technology Ph D. Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées 1999; 396 p.

Gonzalez A, Garnaud S, Carpentier S, Moilleron R and Thévenot D. Significance of dissolved and particulate metal and hydrocarbon determinations in urban runoff samples. Proceedings of the 8th international conference on urban storm drainage, Sydney (Australia) 1999; 4: 1816-1824.

Gonzalez A. Transport and distribution of aliphatic and aromatic hydrocarbons in the "Le Marais" experimental catchment in Paris centre. Ph D. Thesis, University Paris XII 2001; 206 p.

Gromaire MC. Urban wet weather pollution in combined sewer systems: origins and characteristics. Environmental Science and Technology Ph D. Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées 1998; 507 p.

Gromaire MC, Garnaud S, Saad M and Chebbo G. Contribution of different sources to pollution of wet weather flows in combined sewers. Water Res. 2001; 35 (2): 521-533.

Khalili NR. PAH fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions. Atmos. Environ. 1995, 29 (4): 533-542.

Krejci V, Dauber L and Gujer W. Contribution of different sources to pollutant loads in combined sewers. Proceedings of the 4th international conference on urban storm drainage, Lausanne (Switzerland) 1994; 34-39.

Michelbach S and Wöhrle C. Settleable solids in a combined sewer system, settling characteristics, heavy metals, efficiency of storm water tanks. Water Sci. Technol. 1993; 27 (5/6): 153-164.

Michelbach S. Origin, resuspension and settling characteristics of solids transported in combined sewage. Water Sci. Technol. 1995; 31 (7): 69-76.

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

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

Notar M, Leskovsek H and Faganeli J. Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the gulf of Trieste, Northern Adriatic sea. Mar. Pollut. Bull. 2001; 42 (1): 36-44.

Oms C. Nature, location and dynamic of the water-sediment interface in combined sewer. Environmental Science and Technology Ph D. Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées 2003; 150 p.

Oms C, Gromaire MC and Chebbo G. In-situ observation of the water-sediment interface in combined sewer using endoscopy. Water Sci. Technol. 2003; 47 (4): 11-18.

- Ristenpart E. Sediment properties and their changes in a sewer. *Water Sci. Technol.* 1995; 31 (7): 77-83.
- Ristenpart E, Ashley RM and Uhl M. Organic near-bed fluid and particulate transport in combined sewer. *Water Sci. Technol.* 1995; 31 (7): 61-68.
- Rocher V, Azimi S, Moilleron R and Chebbo G. Biofilm in combined sewer: wet weather pollution source or/and dry weather pollution indicator? *Water Sci. Technol.* 2003a; 47 (4): 35-43.
- Rocher V, Garnaud S, Moilleron R and Chebbo G. Hydrocarbon pollution fixed to combined sewer sediment: a case study in Paris. *Chemosphere* 2003b; In press.
- Simoneit BRT. Organic matter of the troposphere - V: Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations. *J. Atmos. Chem.* 1989; 8: 251-275.
- Soclo HH, Garrigues P and Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Mar. Pollut. Bull.* 2000; 40 (5): 387-396.
- Wang Z, Fingas M and Sergy G. Study of 22-year-old arrow oil samples using biomarker compounds by GC/MS. *Environ. Sci. Technol.* 1994; 28: 1733-1746.
- Wang Z, Fingas M, Landriault M, Sigouin L, Feng Y and Mullin J. Using systematic and comparative analytical data to identify the source of an unknown oil on contaminated birds. *J. Chromatogr.* 1997; 775: 251-265.

III. ETUDE A L'ECHELLE DU RESEAU D'ASSAINISSEMENT PARISIEN

Cette seconde partie vise à améliorer les connaissances sur la pollution en hydrocarbures et métaux associée aux dépôts sur l'ensemble du réseau d'assainissement parisien. Cette étude a été menée en s'appuyant sur le réseau de bassins de déssablement (BD) du système d'assainissement parisien. En effet, afin d'éviter une accumulation excessive de dépôts en fond de cunette susceptible de perturber l'écoulement des eaux usées, une centaine de BD a été construite sur l'ensemble du réseau d'assainissement. Ces structures de quelques mètres de longueur ont des sections d'écoulement plus profondes que celles des collecteurs et permettent donc le piégeage d'une grande part des particules transitant dans les ouvrages. En collaboration avec la Section de l'Assainissement de Paris, des campagnes de prélèvement de sédiments ont été menées dans 40 BD répartis sur l'ensemble du réseau. Sur tous les échantillons, les hydrocarbures (HAP et hydrocarbures totaux) et métaux (Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb et Zn) ont été dosés. Les principaux résultats obtenus dans le cadre de ces expérimentations sont présentés dans les 2 articles suivants :

① Hydrocarbon pollution fixed to combined sewer sediment: a case study in Paris. V. Rocher, S. Garnaud, R. Moilleron and G. Chebbo, *Chemosphere*, vol 54, p795-804.

② Pollution métallique associée au dépôt du réseau d'assainissement de la ville de Paris. V. Rocher, S. Azimi, S. Garnaud, R. Moilleron et G. Chebbo, *Techniques Sciences et Méthodes*, n°10 (octobre 2003).

Article ① Cet article traite de la pollution en HAP et hydrocarbures totaux associée aux sédiments issus de BD. La répartition de ces bassins sur l'ensemble du réseau d'assainissement nous permet d'estimer la variabilité spatiale des teneurs et des distributions en hydrocarbures à l'échelle du réseau. Ainsi, cet article a comme objectif principal de répondre à la question suivante : la pollution en hydrocarbures associée aux dépôts de réseau est-elle quantitativement et qualitativement homogène sur l'ensemble du réseau ? De plus, l'étude des distributions en HAP apporte des informations sur l'origine de ces polluants.

Article ② Ce second article concerne la pollution métallique associée aux sédiments extraits de BD. Tout comme pour l'article 1, la répartition géographique des sites de collecte permet d'estimer la pollution métallique médiane à l'échelle du réseau parisien et d'évaluer sa variabilité spatiale. De plus, cet article étant destiné aux gestionnaires (publication dans Techniques Sciences et Méthodes), la problématique de la gestion des sédiments est largement développée. Le but est de montrer que la variabilité inter BD des teneurs, mais aussi leur variabilité au sein d'un même bassin, sont susceptibles de compliquer la gestion de ces déchets d'assainissement. En effet, quel que soit le devenir du sédiment (traitement, enfouissement), le gestionnaire doit, pour respecter les conditions d'acceptation de la filière choisie, connaître précisément son degré de contamination.

HYDROCARBON POLLUTION FIXED TO COMBINED SEWER SEDIMENT: A CASE STUDY IN PARIS

(CHEMOSPHERE, VOL 54, P 795-804)

V Rocher*, S. Garnaud**, R Moilleron*, G Chebbo*****

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

** Mairie de Paris, Direction de la Protection de l'Environnement, Section de l'Assainissement de Paris, Cellule Contrôle des Eaux, 17 rue Delesseux, 75019 Paris, France.

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

**** Faculté de Génie - Université Libanaise, Route de l'aéroport, Beirut, Libanon.

Abstract

Over a period of 2 years (2000-01), sediment samples were extracted from 40 silt traps (STs) spread through the combined sewer system of Paris. All sediment samples were analysed for physico-chemical parameters (pH, organic matter content, grain size distribution), with total hydrocarbons (THs) and 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) selected from the priority list of the US-EPA. The two main objectives of the study were (1) to determine the hydrocarbon contamination levels in the sediments of the Paris combined sewer system and (2) to investigate the PAH fingerprints in order to assess their spatial variability and to elucidate the PAH origins. The results show that there is some important inter-site and intra-site variations in hydrocarbon contents. Despite this variability, TH and PAH contamination levels (50th percentile) in the Parisian sewer sediment are estimated at 530 and 18 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectively. The investigation of the aromatic compound distributions in all of the 40 STs has underlined that there is, at the Paris sewer system scale, a homogeneous PAH background pollution. Moreover, the study of the PAH fingerprints, using specific ratios, suggests the predominance of a pyrolytic origin for those PAHs fixed to the sewer sediment.

Keywords

Combined sewer; fingerprinting; hydrocarbon pollutants; PAH; sediment; silt trap.

I INTRODUCTION

During dry weather flow periods, a fraction of the suspended solids transported through the sewer network settles and leads to bed sediment accumulation. This basal sewer sediment has come under increased scrutiny in recent years, due to the maintenance and pollution concerns associated with this material. Sewer pipe maintenance consists of regularly extracting sediment from the sewer system in order to avoid an excessive sediment accumulation and to minimize the hydraulic effects. Sediment, once extracted, can be treated in order to be reused in various ways (e.g. backfill materials) or disposed in controlled storage sites. The final management decision depends on the sediment contamination level. Therefore, knowing the sediment contamination levels at the Paris network scale can provide important information

for the municipality to take optimal decisions on how to manage sediment deemed to be an ecological risk or regulatory violation. In addition to the management of the contaminated sediment, municipalities are confronted with the problem of Combined Sewer Overflow (CSO) pollution and its acute impact on receiving waters. Reduction of CSO discharges has become a major concern for many municipalities in order to recover the quality of the receiving water bodies. The development of CSO management strategies requires improved knowledge on the characteristics, origins and mechanisms of the formation of the CSO pollutants within the combined sewer. Concerning the origins of the CSO pollutants, a previous study (Gromaire, 1998) has shown that, during rain events, an important part of pollution originates from in-sewer sources, i.e is derived from bed sediment resuspension. Therefore, to understand the wet weather pollution requires accurate data on the characteristics of sewer sediment pollution. The aim of this research programme, focused on the hydrocarbon pollution associated with sewer sediment, is to provide new data on hydrocarbon forms and storage in the sewer system. This database may then be used in order to optimize the management of contaminated sediments and to better understand the origins of CSO pollutants.

The bed sediment, accumulated during dry weather flow periods, can be subdivided into two kinds of material: the gross bed sediment (GBS) and the organic layer (OL) (Fig. 1a). The GBS, which has a high mineral content, looks very dark (black and grey) and its particles appear well defined in millimetric diameters whereas the OL, which has a high organic content, shows a brown colour (Ahyerre et al., 2000; Oms et al., 2003). The GBS is thicker than the OL as Oms et al. (2003) and Ahyerre (1999) have indicated that, in a middle size collector (flow section of 0.6 m height and 0.6 m width, and slope equivalent to 0.05%), the GBS and the OL thickness are between 5 and 40 cm and between 2 and 15 cm respectively. The third type of deposit is the biofilm. This is composed of a bacteria layer (5-10 μm thick) which totally covers an organic matrix (1-5 mm thick). This inextricable complex is attached to the trunk wall at the mean water level (Fig. 1a) (Rocher et al., 2003). To avoid excessive accumulation of bed sediment in the sewer trunk which may hamper the waste water flow, numerous deeper trunk portions of several metre lengths have been built throughout the Paris network. These trunk portions, illustrated in Fig 1b, can be called silt traps (STs). In most cases, the flow section of the ST has the same width as the sewer trunk and is deeper than the sewer trunk. The increase of the flow section depth allows the settling of a great part of particles passing through the collector; 100 STs are spread out over the sewer network of Paris.

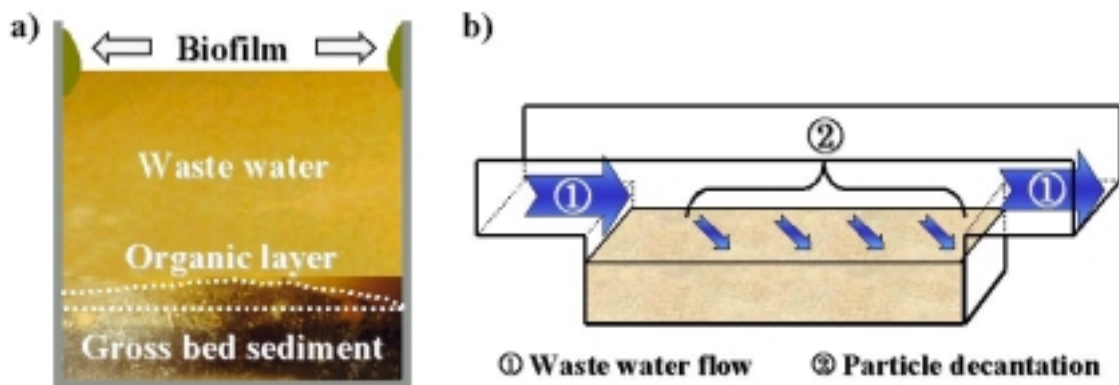


Fig. 1. (a) The three kinds of sewer deposits (Ahyerre, 1999) and (b) Silt trap description

In this research programme, three physico-chemical parameters (pH, organic matter [OM] contents and grain size distribution) and the hydrocarbon pollution (total hydrocarbons [THs] and polycyclic aromatic hydrocarbons [PAHs]) were measured in the sediment samples extracted from 40 STs. Prior to the study of the hydrocarbon pollution fixed to the ST sediment, the physico-chemical nature of the ST sediment was compared with the nature of the sewer sediment sampled on the bottom of the sewer trunk during previous studies carried out in central Paris (Ahyerre et al., 2000; Chebbo et al., 2001). This comparison verified whether the ST sediment was representative of the sewer sediment, and, consequently, if the results obtained for ST sediment may be applied to all sewer sediment. Then, hydrocarbon contents (TH, total PAHs) were investigated in order to determine the hydrocarbon pollution levels and to evaluate their spatial fluctuation at the Paris network scale. Finally, PAH fingerprints were investigated using specific ratios in order to assess their spatial variability and to elucidate the origin of PAHs found in the sewer sediment.

II MATERIALS AND METHODS

II.1 Sites and sampling procedure

This research was performed on 40 STs spread throughout the combined sewer of Paris (Fig. 2).

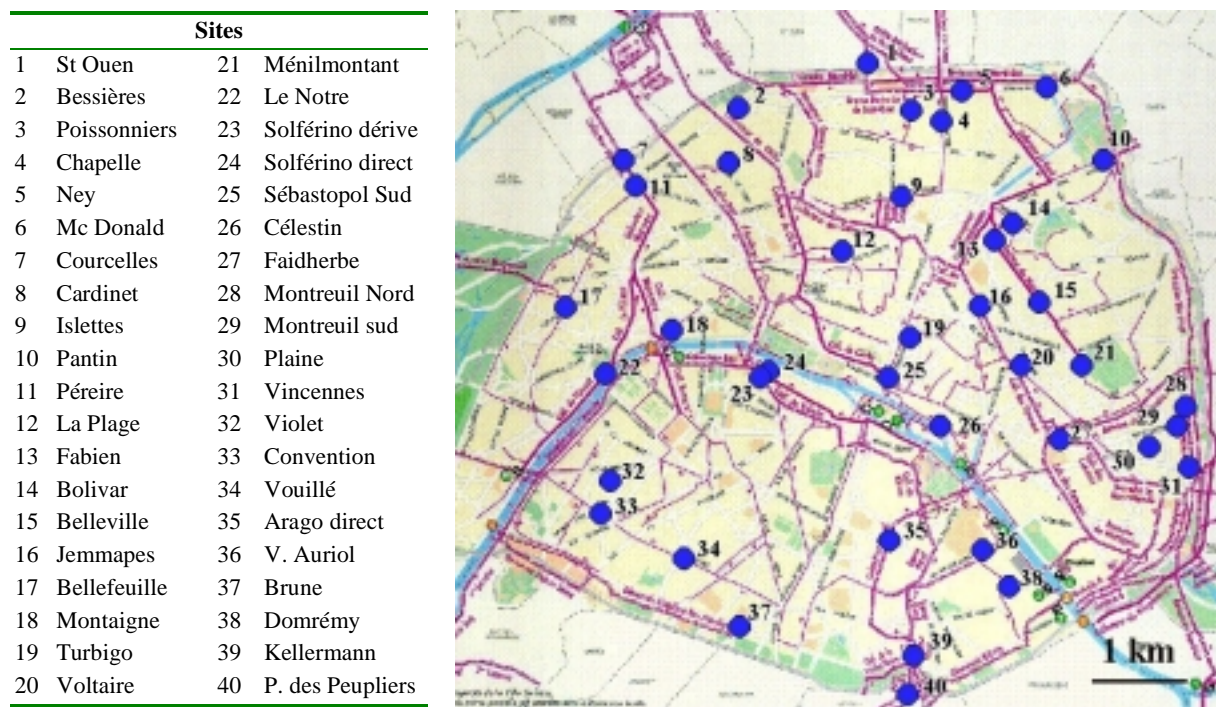


Fig. 2. Location of the 40 sampling sites in Paris

Those STs whose volume varies from 21 to 325 m³ (the mean volume being 80 m³) are cleaned out as soon as their filling capacities are reached. The mean filling period occurring between two clean out procedures is 315 days. Over a two year period (2000-2001), six sediment samples were extracted from each ST before each clean out procedure: three samples were extracted from the sediment surface (5-10 cm depth) and three other samples were extracted from a deeper sediment layer (approximately at 1 m depth). The location of these sampling points enabled the possible spatial fluctuation of pollutant loads in each ST to be taken into account. The sediment was sampled with a stainless steel sediment shovel of

250 mL capacity and was stored, during a few hours, at 4°C in glass bottles of 1 L capacity prior to analysis.

II.2 Experimental procedures

The general physico-chemical nature of the sediment was investigated since all samples were analysed for pH, OM content and grain size distribution. Samples were analysed by laboratories certified by the French Ministry of the Environment, i.e. certified by the COFRAC (comité français d'accréditation). For international quality control, the COFRAC calibration certificates co-operate with other European calibration services (the European co-operation for Accreditation - EA). The harmonisation of the accreditation criteria and procedures are orientated towards the European standards for calibration and testing laboratories, and their assessment and accreditation (EN ISO/IEC 17025 and EN 45000 series). The pH values were measured following the NF ISO 10-390 AFNOR standard procedure (solid-water mixture). The OM contents were established following the NFU-44-160 AFNOR method (calcination at 480°C) and the grain size partitioning was carried out following the NFX-31-107 AFNOR method (successive sieving). The grain size distribution was divided into 5 categories: below 0.05 mm, from 0.05 to 0.5 mm, 0.5 to 8 mm, 8 to 20 mm and above 20 mm. Hydrocarbons were also assessed in the ST sediment. The THs and the 16 PAHs selected from the priority list of the United-States - Environmental Protection Agency were analysed. PAHs were measured following the T90-115 AFNOR method (high performance liquid chromatography coupled with a fluorimetric detector) and THs were measured following the NFX 31-410 AFNOR method (infra-red spectroscopy).

III RESULTS AND DISCUSSION

III.1 Physico-chemical characteristics of the ST sediment

III.1.1 Nature and grain size distribution

pH values measured in the sediment extracted from the 40 STs do not significantly fluctuate (Table 1). Indeed, except for the low value measured in the sediment coming from ST n°18 (pH = 5.6), pH values vary between 6.9 and 8.9 and the 10th and 90th percentiles are 7.2 and 8.3, respectively. In most cases, the sediment is characterised by a slightly alkaline pH since 95% of the STs show pH values above 7, the median pH being 7.8.

OM contents measured in the sediment sampled from the 40 STs are between 1.9 and 24.1% (Table 1). The 10th and 90th percentiles, calculated at 3.1% and 13.7% respectively, confirm that the OM contents slightly vary from one ST to another. Despite this spatial fluctuation, it appears that the sediment always possesses a high mineral content since 73% of the STs exhibit OM contents below 10% and the median OM content only reaches 7.2%.

Table 1. Physico-chemical parameters (pH and organic matter contents) and 16 PAHs ($\mu\text{g g}^{-1}$) measured in the 40 silt traps spread out all over the Paris network. Percentage of the 7 / 3 major PAHs relative to total PAHs and values of 4 PAH origin indexes (L/H, P/A, Fluo/Pyr and Chry/BaA) for these 40 sites.

Site	n	Physico-chemical data (mean values)		PAH distribution (mean values, $\mu\text{g g}^{-1}$)																Main PAH groups (%)			PAH indexes		
		pH	OM (%)	N	Acyl	Acen	F	P	A	Fluo	Pyr	BaA	Chry	BkF	BbF	BaP	IP	DahA	Bper	7 PAHs	3 PAHs	L/H	P/A		
1	5	8.4	3.1	0.3	<DL	0.1	0.1	0.9	0.1	1.3	0.9	0.5	0.4	0.2	0.4	0.6	0.1	0.1	0.2	84	51	0.3	6.7	1.5	0.9
2	6	8.0	5.8	0.1	<DL	0.7	0.2	0.9	0.2	1.5	1.0	0.6	0.5	0.3	0.4	0.6	0.8	0.9	0.5	61	37	0.3	5.3	1.4	0.9
3	6	7.4	5.6	0.2	<DL	0.1	0.5	1.1	0.2	1.5	0.7	0.6	0.6	0.3	0.6	0.5	0.2	0.1	0.2	76	45	0.4	5.2	2.2	0.9
4	6	7.2	12.6	0.6	<DL	0.7	2.0	5.1	1.2	1.6	1.0	2.3	2.0	1.1	2.0	2.0	1.3	0.8	1.7	63	30	0.6	4.4	1.7	0.8
5	6	7.4	7.0	1.8	<DL	2.9	0.1	2.2	7.5	4.8	10.7	2.5	2.2	1.1	2.3	2.8	1.3	0.6	2.3	61	39	0.5	0.3	0.5	0.9
6	6	8.2	4.7	1.5	<DL	5.3	1.6	4.3	1.1	7.3	6.5	2.7	2.3	1.5	2.3	2.9	2.5	6.3	2.9	56	35	0.4	3.9	1.1	0.9
7	6	8.2	5.2	4.1	<DL	7.1	0.1	5.5	23.7	8.9	19.6	3.9	2.5	1.8	3.9	4.0	2.0	0.6	2.9	53	38	0.8	0.2	0.5	0.6
8	6	7.8	11.2	0.6	<DL	3.3	0.2	3.7	0.6	5.3	3.9	2.0	1.9	1.0	1.6	2.0	1.6	0.1	1.6	69	44	0.4	6.1	1.3	0.9
9	6	7.6	7.7	0.3	<DL	0.2	0.2	1.0	0.6	<DL	<DL	0.7	0.7	0.4	0.8	0.6	0.3	<DL	0.3	62	16	0.6	1.7	-	1.0
10	6	8.3	3.3	<DL	0.21	1.9	0.5	1.6	0.1	3.4	2.0	1.1	0.9	0.6	1.0	1.1	1.8	1.9	0.8	59	37	0.3	12.8	1.7	0.9
11	6	8.1	1.9	0.1	<DL	2.6	0.2	2.4	0.4	4.3	3.3	1.6	1.6	0.8	1.3	1.6	1.3	3.0	1.5	62	39	0.3	6.6	1.3	1.0
12	6	8.0	5.5	1.5	<DL	2.2	1.7	9.1	1.8	0.4	<DL	3.4	3.4	2.0	4.0	3.6	2.2	1.1	3.0	61	24	0.7	5.2	-	1.0
13	6	7.7	12.1	0.2	<DL	0.1	0.2	1.1	0.2	<DL	<DL	0.8	0.7	0.5	0.8	0.9	0.9	0.3	0.3	60	16	0.4	5.8	-	0.9
14	6	8.0	4.9	<DL	0.23	1.5	0.3	1.5	0.3	3.7	2.4	1.4	1.0	0.6	1.0	1.2	2.0	2.1	0.9	61	38	0.2	4.8	1.5	0.7
15	6	8.0	5.9	<DL	<DL	0.1	0.1	1.1	0.3	<DL	<DL	0.5	0.4	0.2	0.5	0.5	<DL	<DL	0.3	71	27	0.7	3.9	-	0.9
16	6	7.3	7.4	0.7	<DL	0.3	1.1	4.1	1.4	<DL	<DL	0.9	0.7	0.4	0.8	0.8	0.5	0.3	0.4	59	33	1.6	3.0	-	0.8
17	6	7.8	8.9	0.1	<DL	1.5	0.2	1.8	0.4	5.2	3.3	1.8	1.3	0.8	1.3	1.6	2.6	2.7	1.2	63	40	0.2	4.3	1.6	0.7
18	6	5.6	16.8	1.0	0.61	2.7	0.3	3.5	4.7	2.2	5.0	0.9	1.0	0.4	0.9	0.9	0.4	0.1	0.8	56	42	1.0	0.7	0.4	1.1
19	6	7.4	15.6	1.1	<DL	0.8	0.9	4.9	1.2	<DL	<DL	2.8	0.9	3.4	2.7	12.1	7.3	0.3	1.3	59	12	0.3	4.2	-	0.3
20	6	7.1	7.9	0.2	<DL	<DL	<DL	1.5	0.4	<DL	<DL	1.1	1.0	0.5	0.9	0.9	0.4	0.2	0.5	72	21	0.4	4.3	-	1.0
21	6	7.5	8.3	<DL	<DL	<DL	<DL	0.6	0.1	<DL	<DL	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	<DL	<DL	<DL	80	34	0.7	11.8	-	1.2
22	6	7.5	12.3	0.6	<DL	2.4	0.6	3.7	0.8	6.6	4.1	2.4	2.0	1.1	1.9	2.1	3.1	3.8	1.7	62	39	0.3	4.7	1.6	0.8
23	6	7.8	2.9	1.2	<DL	2.3	0.7	4.2	1.1	6.2	4.1	2.5	1.7	1.1	1.9	2.2	2.9	3.6	1.7	61	39	0.3	3.9	1.5	0.7
24	6	7.8	11.8	1.1	<DL	2.1	1.2	10.2	8.2	8.1	9.0	4.0	3.7	1.9	3.5	3.8	2.4	4.7	2.9	63	41	0.5	1.2	0.9	0.9
25	4	7.6	8.5	0.6	<DL	3.5	1.2	6.0	1.6	12.2	8.3	5.6	4.1	2.5	4.2	5.0	6.8	6.7	3.5	63	37	0.2	3.7	1.5	0.7
26	6	7.3	24.1	11.6	<DL	0.2	0.1	1.0	0.2	<DL	<DL	1.4	1.3	1.0	2.0	2.0	0.9	0.6	1.7	32	4	1.2	4.1	-	0.9
27	6	8.3	3.5	0.4	<DL	3.0	0.3	3.9	1.0	7.1	4.6	2.1	2.0	1.3	1.9	1.9	2.9	3.5	2.1	62	41	0.3	4.0	1.5	0.9
28	6	8.6	4.5	1.8	<DL	3.4	0.1	2.6	8.2	4.5	9.6	1.7	1.2	0.8	1.6	1.8	0.9	<DL	1.5	58	42	0.7	0.3	0.5	0.7
29	6	7.2	17.0	<DL	<DL	<DL	<DL	1.7	<DL	<DL	<DL	0.4	0.6	0.4	0.7	0.4	<DL	<DL	<DL	86	40	0.7	-	-	1.4
30	6	7.7	8.6	0.3	<DL	0.1	0.3	1.4	0.2	1.9	2.0	0.7	0.6	0.3	0.7	0.7	0.6	0.2	0.3	77	52	0.3	5.8	0.9	0.8
31	6	7.7	13.5	0.5	<DL	0.1	0.4	0.8	0.1	<DL	<DL	0.2	0.3	0.1	0.3	0.3	0.5	0.1	0.1	50	20	0.9	7.6	-	1.4
32	6	7.2	8.2	0.5	<DL	4.3	0.2	3.5	1.0	5.5	4.4	2.3	2.1	1.2	1.9	2.3	1.8	1.0	2.1	65	39	0.4	3.5	1.2	0.9
33	6	8.1	10.7	2.6	<DL	0.8	2.3	12.4	3.3	7.6	5.9	2.6	2.6	1.3	2.5	2.4	1.0	0.6	1.1	73	53	0.8	3.7	1.3	1.0
34	6	7.6	6.8	0.1	<DL	<DL	<DL	0.7	0.1	<DL	<DL	0.5	0.4	0.2	0.4	0.3	<DL	<DL	<DL	80	25	0.5	5.4	-	0.9
35	6	8.9	2.1	0.5	<DL	0.2	0.2	3.1	0.6	4.6	3.0	1.8	1.5	0.8	1.6	2.4	<DL	0.3	0.9	84	50	0.3	5.4	1.5	0.8
36	6	8.1	2.7	0.1	<DL	0.8	0.1	0.8	0.1	1.9	1.3	0.8	0.7	0.4	0.6	0.8	0.9	1.3	0.6	62	36	0.2	5.8	1.5	0.8
37	3	8.0	3.7	0.3	<DL	3.2	0.7	3.3	0.8	3.6	3.5	2.1	1.5	1.0	1.6	1.9	2.6	3.0	1.3	58	34	0.4	4.3	1.0	0.7
38	6	6.9	9.8	0.3	<DL	2.5	0.1	1.6	3.2	4.6	8.1	1.6	1.3	0.8	1.6	1.7	1.0	0.4	1.6	67	47	0.3	0.5	0.6	0.8
39	5	8.1	5.5	<DL	<DL	<DL	0.1	0.5	<DL	<DL	<DL	0.3	0.1	0.2	0.2	0.7	<DL	<DL	<DL	75	21	0.4	-	-	0.4
40	6	8.5	3.4	<DL	<DL	2.3	0.3	1.6	0.6	2.4	1.9	1.1	1.2	0.9	1.7	1.5	4.2	1.6	1.6	50	26	0.3	2.9	1.2	1.1
d10		7.2	3.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.8	0.1	0.0	0.0	0.5	0.4	0.2	0.4	0.5	0.0	0.0	0.1	56	20	0.3	0.6	0.5	0.7
d50		7.8	7.2	0.4	0.0	1.2	0.2	2.0	0.6	2.3	2.0	1.5	1.2	0.8	1.5	1.6	1.0	0.6	1.2	62	37	0.4	4.3	1.3	0.9
d90		8.3	13.7	1.8	0.0	3.4	1.2	5.6	5.0	7.3	8.4	2.9	2.5	1.8	2.8	3.6	2.9	3.8	2.9	80	47	0.8	6.6	1.6	1.1

For the physico-chemical parameters: OM = organic matter content. **For the PAH distribution:** N = naphthalene, Acyl = acenaphthylene, Acen = acenaphthene, F = fluorene, P = phenanthrene, A = anthracene, Fluo = fluoranthene, Pyr = pyrene, BaA = benzo[a]anthracene, Chry = chrysene, BkF = benzo[k]fluoranthene, BbF = benzo[b]fluoranthene, BaP = benzo[a]pyrene, IP = indeno (1,2,3-cd)pyrene, DahA = dibenzo[a,h]anthracene, Bper = benzo[ghi]perylene. **For the main PAH groups:** the 7 major PAH group is composed of P, Fluo, Pyr, BaP, BaA, BbF and Chry, and the 3 predominant PAHs are P, Fluo and Pyr. **For the PAH indexes:** L = light molecular weight PAHs (ring number ≤ 3 cycles), H = high molecular weight PAHs (ring number >3 cycles).

Figure 3 illustrates the mean grain size distribution, divided into 5 categories, for the 40 STs. It can be seen that the grain size distributions are quite homogeneous in all the sediment samples since the standard deviations are insignificant. Middle size particles (organic particles and gravel), whose diameters are included between 0.5 and 8 mm, are predominant since they represent 63 (± 9) % of the total mass. Fine particles, with diameters between 0.05 and 0.5 mm and below 0.05, account for 22 (± 11) % and 2 (± 2.7) % of the total mass, respectively. Gross particles, with diameters between 8 and 20 mm and above 20 mm, only represent 10 (± 6) % and 3 (± 3.9) % of the total mass, respectively.

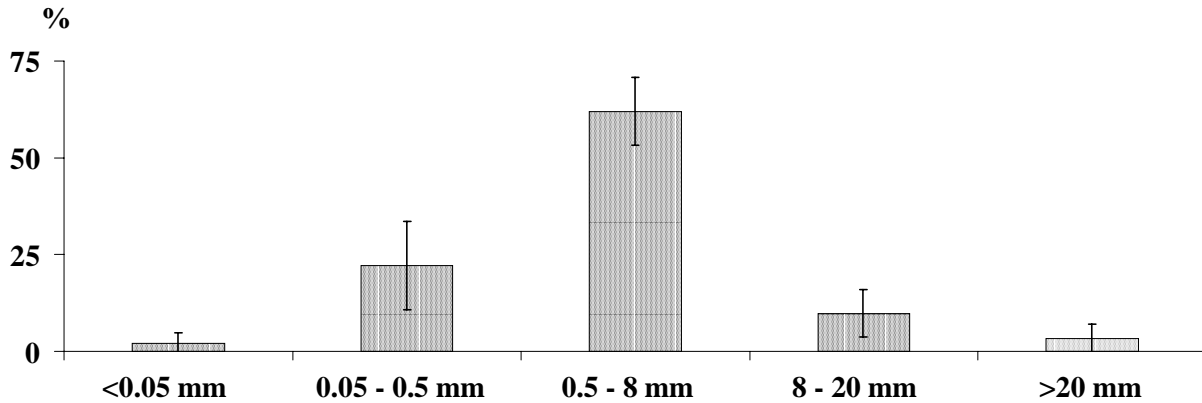


Fig. 3. Mean grain size distribution for the sediment extracted from the 40 silt traps (n=233)

Therefore, these basic investigations on the pH, OM and grain size distribution underline that the sediment extracted from the 40 STs within the sewer network, has nearly the same physico-chemical characteristics whatever the site.

III.1.2 Comparison with the sewer deposit characteristics

This comparison was undertaken in order to verify whether the sediment accumulated in the STs was representative of the sewer deposit. During previous experiments carried out in the sewer system of the "Le Marais" catchment area, the physico-chemical nature of the three kinds of sewer deposits (GBS, OL and biofilm) was characterised (Ahyerre et al., 2000; Chebbo et al., 2001). In these studies, the GBS, the OL and the biofilm were analysed for the OM contents and a grain size partitioning was carried out on the GBS (above and below 400 μm). Results concerning the OM contents are presented in Table 2.

Table 2. Percentage of organic matter in the three types of the sewer deposits sampled in the "Le Marais" catchment (central Paris)

	Organic matter content (%)								
	GBS			OL			Biofilm		
	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
Ahyerre et al., 2000	6.2	9.6	11	63	68	76	49	58	87
Chebbo et al., 2001	3	4	13	58	64	74	39	71	81

It appears that the GBS has an inorganic nature whereas the OL and the biofilm have an organic nature. Indeed, according to Ahyerre et al. (2000) and Chebbo et al. (2001), the median OM content of the GBS only reaches 9.6 and 4% respectively and the median OM contents of the OL and the biofilm vary between 58 and 71%. Thus, both ST sediment and GBS have a high mineral content and their median OM contents are similar. Moreover, the ST sediment and the GBS have a very similar grain size distribution. The grain size

partitioning carried out on the GBS and the ST sediment underlines that these deposits are both granular and coarse. Indeed, for the GBS, particles whose diameter is above 400 μm account for 77% of the total mass (Ahyerre, 1999) and, for the ST sediment, particles whose diameter is above 500 μm account for 76% of the total mass (Fig. 3).

This comparison shows that the ST sediment and the GBS have the same physico-chemical nature and that the STs are mainly filled up with the GBS. Thus, it can be reasonably assumed that pollution measured in the ST sediment is representative of the pollution in the GBS.

III.2 Quantitative approach: hydrocarbon contents

The objectives of this part were (1) to evaluate the spatial variability of the sewer sediment hydrocarbon contents at the Paris network scale and (2) to assess the hydrocarbon contamination levels in the ST sediments and, consequently, in the GBS. Results regarding TH and PAH contents are presented here using a box plot representation. A box plot provides an excellent visual summary of many important aspects of a distribution. It is a good tool for conveying location and variation information in data sets, particularly for detecting and illustrating location and variation changes between different groups of data (Tukey, 1977). The box stretches from the lower hinge, defined as the 25th percentile, to the upper hinge defined as the 75th percentile. Therefore, the box contains the middle half of the distribution score. The central location (median) is illustrated as a line across the box. The inter-quartile (IQ) range is calculated as the difference between the upper and the lower quartile. Using the IQ, lower and upper inner fence (IF) are calculated as $q_{25} - 1.5 \times \text{IQ}$ and $q_{75} + 1.5 \times \text{IQ}$, respectively. Lower and upper IF are illustrated by whiskers beyond the bottom and the top quartiles (q_{25} and q_{75}). The maximum and the minimum values are individually marked by a “♦” sign.

III.2.1 Total hydrocarbon contents

The range of TH contents measured in the sediment extracted from the STs is presented in Fig. 4 and Table 3. Two median values obtained for sites n°4 and n°18 are found to be much higher than all the other values (median values were 2700 and 4900 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectively) and are excluded from this graphical representation and summary table.

Table 3. Range of total hydrocarbons ($\mu\text{g g}^{-1}$, n=221) and total PAHs ($\mu\text{g g}^{-1}$, n=233) in the sediment extracted from 40 silt traps spread within the Paris combined sewer system

Total hydrocarbons ($\mu\text{g g}^{-1}$)					Total PAHs ($\mu\text{g g}^{-1}$)				
d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	min	max	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	min	max
200	530	980	120	1150	3	18	49	0.6	79

Figure 4 and Table 3 illustrate that there is some variation in median based on site locations. Indeed, the most polluted site shows a median contamination level of 1150 $\mu\text{g g}^{-1}$ whereas the less polluted one has a median contamination level of 120 $\mu\text{g g}^{-1}$. At the Paris network scale, the large TH range, characterised by the 10th, 50th and 90th percentiles of 200, 530 and 980 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectively, also underlines this inter-site variability in TH contamination. Secondly, Fig. 4 shows that, in most of the STs, TH content variations (length of the box) are important. Indeed, IQ ranges vary from 30 to 1080 $\mu\text{g g}^{-1}$ and the median IQ range reaches 240 $\mu\text{g g}^{-1}$. This great variability is also emphasised by the fact that, in more than 20% of STs, maximum values are above the upper IF (Fig. 4).

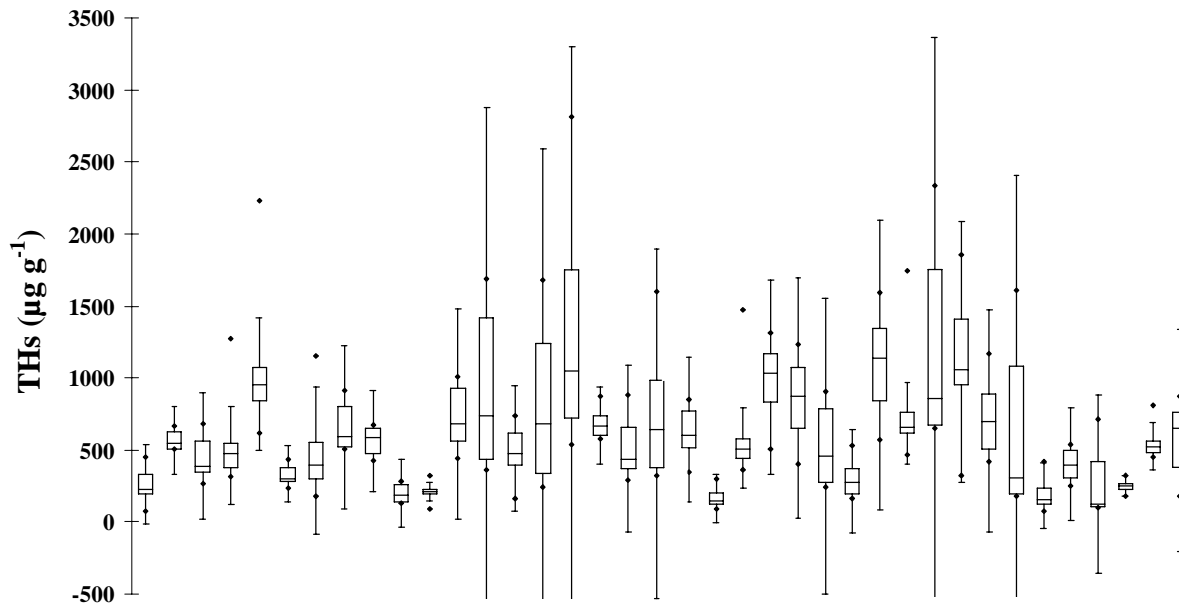


Fig. 4. Box plot illustrating central location (medians) and variation (inter-quartile ranges, lower and upper inner fences, minimum and maximum values) of TH contents in the sediments of 38 silt traps within the combined sewer system of Paris

However, despite these intra-site and inter-site variations, it can be noted that the median value obtained for the whole Paris network ($530 \mu\text{g g}^{-1}$) is of the same order of magnitude as the TH contents measured in the GBS sampled in the "Le Marais" network (central Paris). Indeed, Gonzalez (2001) has reported that the median TH content in the GBS was nearly $500 \mu\text{g g}^{-1}$ and this provides further confirmation of the validity of the current TH study.

III.2.2 Total PAH contents

The median PAH contents measured in the sediment extracted from each ST are presented in Fig. 5.

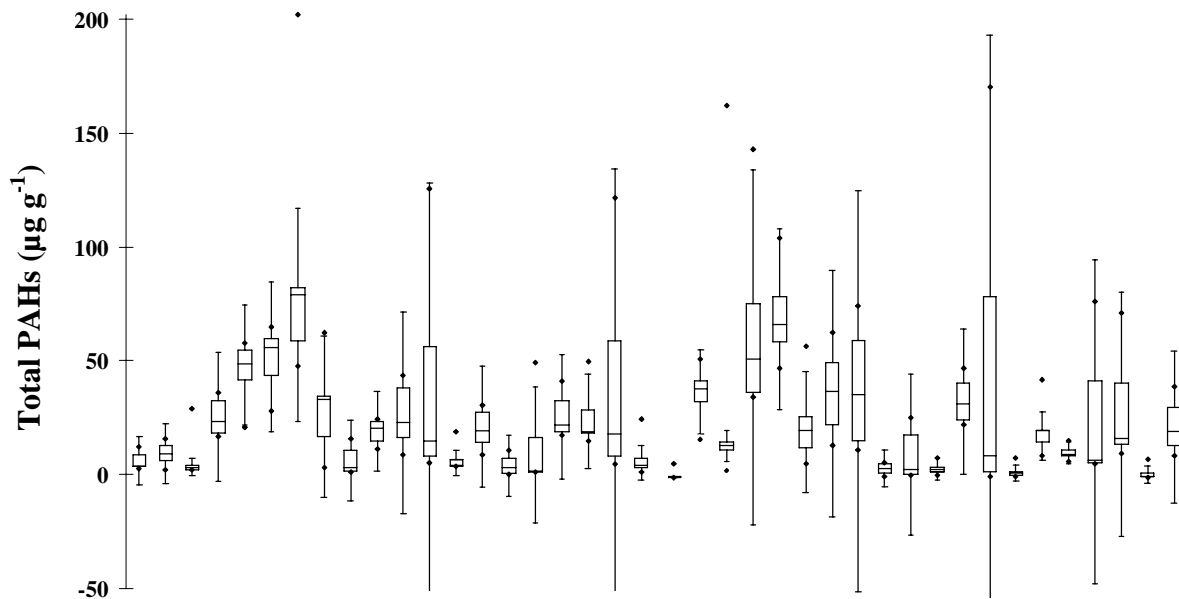


Fig. 5. Box plot illustrating central location (medians) and variation (inter-quartile ranges, lower and upper inner fences, minimum and maximum values) of PAH contents in the sediments of 40 silt traps within the combined sewer system of Paris

Like the TH contents, Fig. 5 and Table 3 show that there is some variation in median based on sites. Indeed, the most polluted site exhibits a median contamination level of $79 \mu\text{g g}^{-1}$ while the less polluted one shows a median contamination level of $0.6 \mu\text{g g}^{-1}$. At the Paris network scale, the large PAH range, characterised by the 10th, 50th and 90th percentiles of 2, 18 and $49 \mu\text{g g}^{-1}$ respectively, confirms this inter-site variability in PAH contamination. Moreover, in most STs, total PAH content variations (length of the box) are important. Indeed, IQ ranges vary from 0.2 to $76 \mu\text{g g}^{-1}$ and the median IQ range reaches $13 \mu\text{g g}^{-1}$. This important variability is also highlighted by the fact that, in 35% of STs, maximum values are above the upper IF (Fig. 5).

Nevertheless, the results are in a good agreement with a recent study carried out in the "Le Marais" network (central Paris) which focused on the PAH associated with the GBS (Rocher et al., 2003). In this research programme, PAH contamination levels were estimated at 30 and $22 \mu\text{g g}^{-1}$ for the fine (below $400 \mu\text{m}$) and coarse (above $400 \mu\text{m}$) grain size fractions, respectively. These values are of the same order of magnitude as the median value obtained during the current study ($18 \mu\text{g g}^{-1}$).

III.3 Qualitative approach: PAH distributions

In this part of the work, the fingerprints of the aromatic hydrocarbon pollution sorbed onto the sewer sediment were investigated. The two main objectives were (1) to determine whether there was a homogeneous PAH background pollution within the whole Paris network, and (2) to elucidate the origin of the aromatic hydrocarbon pollution based on an evaluation of their distributions.

III.3.1 Spatial fluctuation

Global PAH distribution pattern. The comparison of the relative abundance of light and heavy PAHs found at the 40 sampling sites provides information on the geographic variation of the PAH distribution pattern within the Paris network. Mean values of the light molecular weight PAH (2-3 rings)/heavy molecular weight PAH (4-6 rings) ratios (L/H) are presented in Table 1. The dominance of the 4-6 ring PAHs can be observed since more than 90% of the sites show a L/H ratio below unity and the median value is 0.4. Therefore, it can be concluded that, everywhere within the Paris network, the global PAH distribution patterns are broadly similar, i.e. characterised by an abundance of heavy compounds.

Major PAHs. Figure 6 represents the PAH distributions for each ST. The figure shows that, in most STs, the PAH group, composed of Phenanthrene (P), Fluoranthene (Fluo), Pyrene (Pyr), Benzo[*a*]Pyrene (BaP), Benzo[*a*]Anthracene (BaA) Benzo[*b*]Fluoranthene (BbF) and Chrysene (Chry), is the major group of compounds present in the sewer sediments. For the 40 STs, this group accounts for 32 to 86% of the total PAHs and the median value reaches 62% (Table 1). Among these seven compounds, P, Fluo and Pyr are identified as the most abundant compounds, since their sum accounts for 4 to 53% of the total PAHs and the median value is 37% (Table 1). The median relative abundance of these three predominant PAHs are 12.4, 12 and 11.5%, respectively. BaA, BaP, BbF and Chry show reduced median relative abundance since they account for only 6.8, 6.7, 5.8 and 5.6% of the total PAHs, respectively.

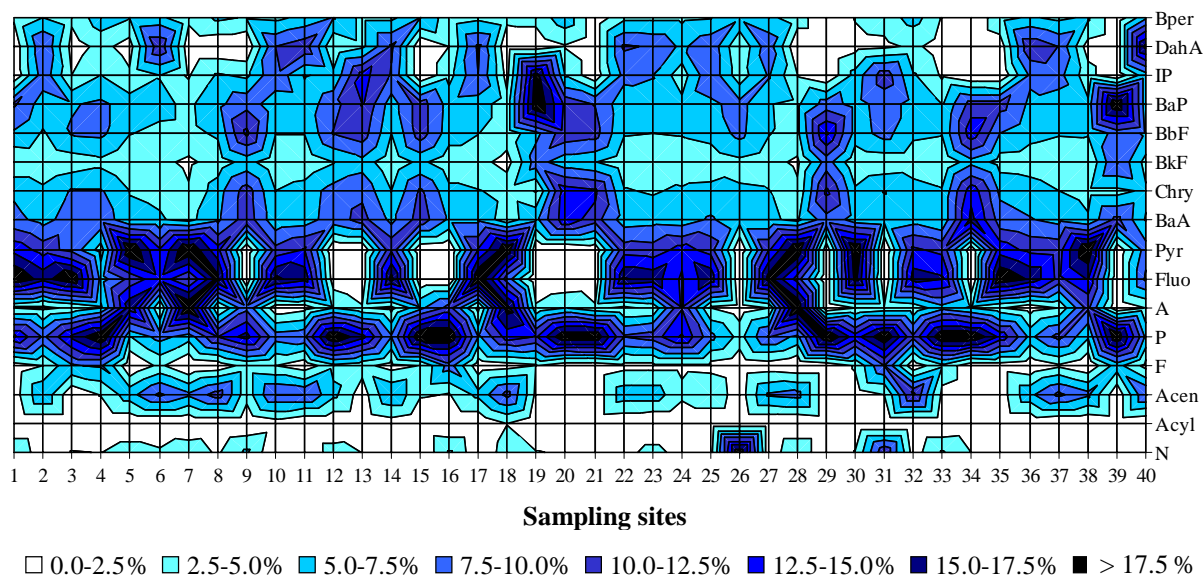


Fig. 6. PAH distributions (%) in the sediment extracted from the 40 silt traps (n=233)

No significant spatial fluctuation of PAH distributions within the Paris sewer network has been observed, since everywhere in the network the same major PAHs have been identified and their relative abundance found to be quite constant. Therefore, it can be concluded that there is, at the Paris sewer system scale, a relatively homogeneous PAH background pollution.

III.3.2 PAH origins

The aromatic compound distributions differ according to their production sources and thus the PAH fingerprints from pyrolytic or petrogenic origins are different. These differences may be used to elucidate the PAH origins by using molecular indices based on the ratios of selected PAH concentrations (Colombo et al., 1989).

L/H PAH ratio. The L/H ratio is the first origin index used to estimate the origin of the aromatic hydrocarbon pollution in the sewer sediment. The choice of this index is based on the fact that the petrogenic contamination distribution is characterised by the predominance of low molecular weight PAHs, while high molecular weight PAHs dominate in the pyrolytic contamination distribution (Zeng and Vista, 1997; Yang et al., 1998; Wang et al., 1999; Soclo et al., 2000). As previously shown, the global distribution pattern is characterised by an abundance of heavy compounds illustrated by a median L/H value of 0.4 (Table 1). This high concentration of heavy molecular weight PAHs indicates a predominant pyrolytic origin for the PAH pollution.

Selected PAH ratios. In order to distinguish between pyrolytic and petrogenic origins, the P/A and Fluo/Pyr concentration ratios can also be used. The P/A ratio is temperature dependent with high temperature processes being characterised by low P/A values and petrogenic contaminations leading to much higher P/A values. Therefore, two different categories have been defined: P/A >10 for the petrogenic sources and P/A <10 for the dominance of pyrolytic sources (Budzinski et al., 1997). Similar considerations can be applied to the Fluo/Pyr ratio. Concerning this latter index, values above unity indicate that the contamination by PAHs is due to combustion processes whereas values below unity indicate a petrogenic origin. A mixed index ($\text{Fluo/Pyr} = f[\text{P/A}]$) has been proposed to provide a good

estimation of PAH origins (Budzinski et al., 1997; Baumard et al., 1999). When the indexes P/A are plotted against Fluo/Pyr, two zones are defined: one is characteristic of a petrogenic origin for PAHs and the other of a pyrolytic origin. Figure 7 illustrates the results of this plot.

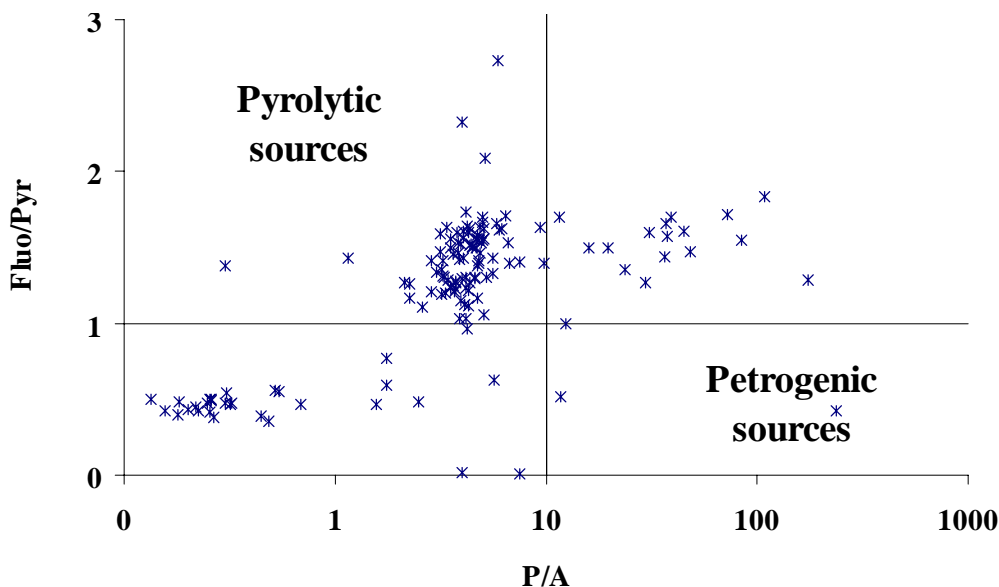


Fig. 7. Cross plot of the values of the P/A ratio against the values of the Fluo/Pyr ratio for the sediment extracted from the 40 silt traps (n=233)

The plot suggests, in line with the L/H ratio, that the main origin of PAHs in sewer sediment is mostly pyrolytic. Indeed, the great majority of the sediment samples is grouped in the zone typical of pyrolytic origins ($P/A < 10$ and $Fluo/Pyr > 1$) and almost no sediment samples are found in the opposite zone characteristic of a petrogenic origin. The last index of origin used in this work is the Chry/BaA concentration ratio. As with the P/A and Fluo/Pyr ratios, the Chry/BaA ratio is temperature dependent. High temperature processes are characterised by a Chry/BaA ratio lower than 1 while low maturation processes lead to an inversion of this tendency with a Chry/BaA equal to 1 (Soclo et al., 2000). Table 1 reports the Chry/BaA values for the 40 STs. These values confirm the predominance of the pyrolytic PAH contamination since 85% of the STs show ratio values lower than 1 (the median value being 0.9).

Therefore, combustion processes appear as the main formation mechanism for the PAHs found in the Parisian sewer sediment. Predominance of the pyrolytic origin may be linked to the great number of linear and diffuse combustion sources. Paris conurbation has a heavy road traffic and, consequently, diesel and gasoline-powered vehicles emit great quantities of PAHs to the environment. Besides these mobile sources, PAHs are also introduced to the environment through contamination by several kinds of fixed sources such as residential heating, industrial plants and industrial waste incinerators.

IV CONCLUSIONS

This research programme, focused on the hydrocarbon pollution fixed to sediment accumulated in the STs, has provided new data on the nature of hydrocarbon storage found in the Paris combined sewer system. Results show that there is some important inter-site and intra-site variations in hydrocarbon contents. However, in spite of this variability, TH and PAH median contamination levels in the Paris combined sewer system are estimated at 530

and $13 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively. Investigation of the aromatic compound distributions in the 40 STs has underlined that there is, at the Paris sewer system scale, a homogeneous PAH background pollution characterised by an abundance of P, Fluo and Pyr. Moreover, the predominance of the pyrolytic origin for PAHs found in the sewer sediment is demonstrated by the relative abundance of high molecular weight PAHs and the values of three concentration ratios: P/A, Fluo/Pyr, Chry/BaA. Such pyrolytic contamination of the sewer system can be attributed to the significant traffic loads, residential heating and the large number of industrial plants (power plants, industrial waste incinerators, etc.) which are spread throughout the Paris conurbation.

The results provide a complete generalised overview of the hydrocarbon pollution fixed to the bed sediment of the Paris combined sewer system. This database could be used by the municipality to optimize contaminated sediment management and to better understand the origin of CSO pollutants. The next stage of this work will be to study the hydrocarbon pollutant loads conveyed by the different introductory source pathways to the sewer i.e. road and roof runoff and sewer effluents (domestic waste water, industrial effluents, etc.). This investigation will be expected to guide new strategies which aimed at reducing hydrocarbon pollution within the combined sewer.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank the municipality of Paris (Section de l'Assainissement de Paris) for their technical assistance during sampling campaigns.

V REFERENCES

- Ahyerre, M., 1999. Mass Balances and Transport Mechanisms of Organic Pollution in Combined Sewers (in french: Bilan et Mécanismes de Migration de la Pollution Organique en Réseau d'Assainissement Unitaire). Ph D. Thesis, University of Paris VI, Paris, France, 209 p.
- Ahyerre, M., Chebbo, G., Saad, M., 2000. Sources and erosion of organic solids in a combined sewer line. *Urban Water*. **2**, 305-325.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Dizer, H., Hansen, P. D., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations. *Marine Environ. Res.* **47**, 17-47.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, C., Piérard, P., Garrigues, P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chem.* **58**, 85-97.
- Chebbo, G., Gromaire, M. C., Ahyerre, M., Garnaud, S., 2001. Production and transport of urban wet weather pollution in combined sewer systems: the "Le Marais" experimental urban catchment in Paris. *Urban Water*. **3**, 3-15.
- Colombo, J. C., Pelletier, E., Brochu, C., Khalil, M., 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 888-894.
- Gonzalez, A., 2001. Transport and Distribution of Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in the "Le Marais" Experimental Urban Catchment in Paris (in french: Transport et Distribution des Hydrocarbures Aliphatiques et Aromatiques dans le Bassin Versant Urbain Expérimental du Marais à Paris). Ph D. Thesis, University of Paris XII, Paris, France, 313 p.
- Gromaire, M. C., 1998. Urban Wet Weather Pollution in Combined Sewer Networks. Characteristic and Origins (in french: la Pollution des Eaux Pluviales Urbaines en Réseau d'Assainissement Unitaire. Caractéristiques et Origines). Ph D. Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 393 p.
- Oms, C., Gromaire, M. C., Chebbo, G., 2003. In situ observation of the water-sediment interface in combined sewer, using endoscopy. *Water Sci. Technol.* **47**, 11-18.
- Rocher, V., Azimi, S., Moilleron, R., Chebbo, G., 2003. Biofilm in combined sewer: wet weather pollution source or/and dry weather pollution indicator? *Water Sci. Technol.* **47**, 35-43.
- Soclo, H. H., Garrigues, P., Ewald, M., 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (benin) and Aquitaine (France) areas. *Mar. Pollut. Bull.* **40**, 387-396.
- Tukey, J. W., 1977. Exploratory Data Analysis. Addison-Wesley, New York, 506 p.
- Wang, Z., Fingas, M., Page, D. S., 1999. Oil spill identification. *J. chromatogr.* **843**, 369-411.

Yang, H. H., Lee, W. J., Chen, S. J., Lai, S. O., 1998. PAH emission from various industrial stacks. *J. Hazrd. Mater.* **60**, 159-174.

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. *Environ. Toxicol. Chem.* **16**, 179-188.

POLLUTION METALLIQUE ASSOCIEE AU DEPÔT DU RESEAU D'ASSAINISSEMENT DE LA VILLE DE PARIS

(TECHNIQUES SCIENCES ET MÉTHODES, N°10 OCTOBRE 2003)

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

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

** Mairie de Paris, Direction de la Protection de l'Environnement, Section de l'Assainissement de Paris, Cellule Contrôle des Eaux, 17 rue Delesseux, 75019 Paris, France.

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

Résumé

Ce programme de recherche, mené en collaboration avec la Section d'Assainissement de Paris, vise à améliorer les connaissances sur la pollution métallique associée aux dépôts du réseau d'assainissement parisien. Les teneurs en Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb et Zn ont été mesurées dans les sédiments extraits de 40 bassins de dessablement (BD) couvrant la totalité du réseau. Nos résultats ont montré que les teneurs de la plupart des éléments métalliques fluctuaient sur l'ensemble du réseau probablement en fonction de la présence de sources de pollution plus localisées (toitures métalliques, axes routiers majeurs, etc.). De plus, le prélèvement systématique de 6 échantillons de sédiment dans chaque BD nous a permis d'évaluer la variabilité intra-bassin des teneurs. Nous avons mis en évidence que la dispersion des teneurs, bien que fluctuante d'un BD à l'autre, est globalement importante. Enfin, la comparaison des niveaux de pollution mesurés dans le dépôt avec les valeurs limites d'acceptation des sables d'une des principales sociétés de traitement de déchets d'assainissement a mis en exergue les difficultés auxquelles sont confrontés les gestionnaires. Compte tenu des fluctuations inter-BD et intra-BD, le gestionnaire peut difficilement assurer la conformité de son déchet avec les conditions d'acceptation dans la filière de traitement.

Mots-clés

Bassin de dessablement, dépôt, métaux, réseau d'assainissement

I INTRODUCTION

Durant les périodes de temps sec, une partie des particules pénétrant dans le réseau d'assainissement, via les avaloirs et les branchements particuliers, se dépose dans les collecteurs (phénomènes de charriage et décantation) conduisant à la formation de dépôts. Ces dernières années, un accroissement de l'intérêt porté à ces dépôts a été observé, en particulier, à cause des problèmes environnementaux qui leurs sont liés. En effet, le curage régulier des collecteurs effectué dans le but d'éviter une accumulation excessive de dépôts génère de grandes quantités de sédiments (8260 tonnes extraites en 2002 à Paris). Ces sédiments sont, selon leurs niveaux de contamination, traités dans le but d'être réutilisés (matériaux de remblais) ou dirigés vers des centres d'enfouissement technique. Ainsi, la gestion optimale de

ces sédiments suppose que toute municipalité dispose de données précises sur leur degré de contamination à l'échelle du réseau d'assainissement.

L'étude de la pollution métallique associée à ces sédiments a été menée en s'appuyant sur le réseau de bassins de dessablement (BD) du système d'assainissement parisien. En effet, afin d'éviter une accumulation excessive de dépôts en fond de cunette susceptible de perturber l'écoulement des eaux usées, une centaine de BD a été construite sur l'ensemble du réseau d'assainissement. Ces structures de quelques mètres de longueur ont des sections d'écoulement plus profondes que celles des collecteurs et permettent donc le piégeage d'une grande part des particules transitant dans les ouvrages. En collaboration avec la Section d'Assainissement de Paris (SAP), des campagnes de prélèvement de sédiments ont été menées dans 40 BD répartis sur l'ensemble du réseau. Sur tous les échantillons, 3 paramètres physico-chimiques (pH, matière organique (MO) et distribution granulométrique) et 8 éléments métalliques (cadmium (Cd), chrome (Cr), cuivre (Cu), fer (Fe), mercure (Hg), nickel (Ni), plomb (Pb) et zinc (Zn)) ont été mesurés.

La finalité de ce travail est la constitution d'une base de données précise et complète sur la pollution métallique des dépôts stockés au sein du réseau d'assainissement parisien. La répartition géographique des sites de collecte permet d'estimer la pollution métallique médiane à l'échelle du réseau parisien et d'évaluer sa variabilité spatiale. De plus, la collecte systématique de plusieurs échantillons (n=6) sur chaque site nous permet de juger du caractère homogène ou non des teneurs en métaux des sédiments au sein de chaque BD. Ces informations sur la variabilité inter-BD et intra-BD des teneurs métalliques sont indispensables à la gestion optimale des sédiments. En effet, quel que soit le devenir du sédiment (traitement, enfouissement), le gestionnaire doit, pour respecter les conditions d'acceptation de la filière choisie, connaître précisément son degré de contamination.

II MATERIEL ET METHODE

II.1 Sites et procédures d'échantillonnage

Dans le cadre de cette étude, 40 BD répartis sur l'ensemble du réseau d'assainissement parisien ont été sélectionnés. La figure 1 présente la distribution géographique de ces 40 BD.

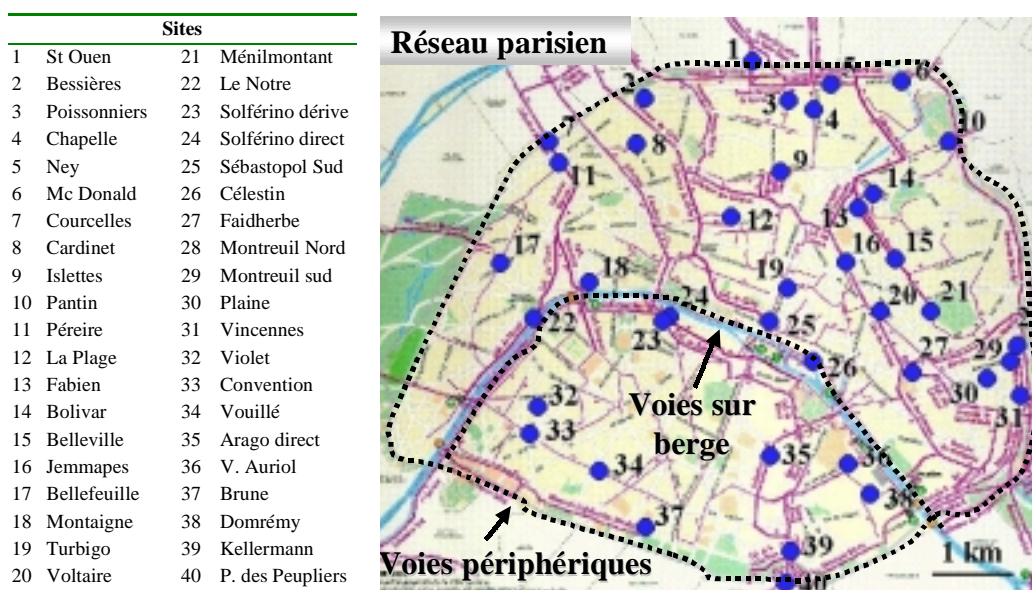


Figure 1 : localisation des 40 bassins de dessablement

Ces bassins dont les volumes sont compris entre 21 et 325 m³ (volume médian de 58 m³) sont curés lorsque leur capacité maximum de remplissage est atteinte. Le temps de remplissage moyen est de 315 jours. Durant 3 ans (2000 à 2002), 6 échantillons ont été extraits de chaque BD juste avant leur curage. Pour tenir compte d'une éventuelle hétérogénéité spatiale au sein des bassins, 3 échantillons ont été prélevés en surface (5 à 10 cm de profondeur) et 3 autres ont été prélevés plus en profondeur (environ 1 m de profondeur). De plus, les échantillons ont été systématiquement prélevés en début, milieu et fin de bassin pour tenir compte de la probable ségrégation des solides sur la longueur du BD (figure 2).

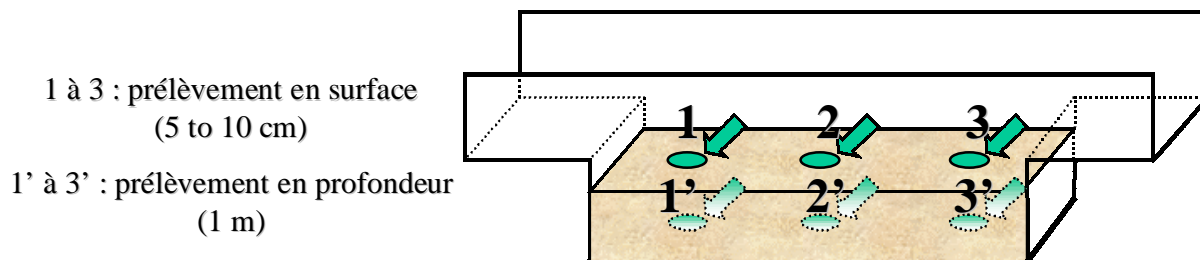


Figure 2 : position des 6 points d'échantillonnage du sédiment des bassins de dessablement

Les prélèvements ont été effectués à l'aide d'une pelle à sédiment en PVC d'une capacité de 250 ml et les échantillons ont été stockés dans des flacons en verre.

II.2 Procédures analytiques

Sur l'ensemble des échantillons, les paramètres physico-chimiques (pH, teneur en MO, distribution granulométrique) et 8 métaux (Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb et Zn) ont été mesurés. Les mesures des pH et des teneurs en MO ont respectivement été réalisées selon les normes AFNOR NF-ISO-10-390 (mélange eau-solide) et AFNOR NFU-44-160 (calcination à 480 °C). Le fractionnement granulométrique a été effectué selon la norme AFNOR NFX-31-107. La distribution granulométrique comprend 5 classes : inférieure à 0,05 mm, de 0,05 à 0,5 mm, de 0,5 à 8 mm, de 8 à 20 mm et supérieure à 20 mm. Les dosages du Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb et Zn ont été réalisés par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction selon la norme AFNOR ISO-11885 et le dosage du Hg a été effectué par spectrométrie de fluorescence atomique selon la norme AFNOR XP-T-90-113-2.

III RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Caractéristiques physico-chimiques du sédiment de bassin de dessablement

III.1.1 Nature et granulométrie

Sur l'ensemble des 40 BD, aucune fluctuation significative du pH n'a été observée. Si l'on exclut un BD (n°18) caractérisé par une valeur de pH étonnamment faible (pH=5,6), toutes les valeurs sont comprises entre 6,9 et 8,9 et les 10^{ème} et 90^{ème} centiles sont respectivement de 7,2 et 8,3 (tableau 1). Outre l'homogénéité du pH, ces résultats mettent en exergue le caractère basique des sédiments de BD. En effet, dans la quasi-totalité des bassins (95 % des BD), le sédiment présente un pH basique et le pH médian atteint 7,8.

Tableau 1 : principales grandeurs statistiques calculées sur les valeurs de pH et de teneurs en matière organique obtenues pour les sédiments extraits des 40 bassins de dessablement

Paramètres physico-chimiques	n	Nb de BD	min	d10	d50	d90	max
pH	237	40	5,6	7,2	7,8	8,3	8,9
MO (%)	237	40	1,9	3,1	7,2	13,7	24,1

n : nombre total d'échantillons ; d10 : 1^{er} décile ; d50 : médiane ; d90 : dernier décile.

Les teneurs en MO mesurées dans les sédiments extraits des 40 BD sont comprises entre 1,9 et 24,1 %. Les premiers et derniers déciles, calculés respectivement à 3,1 et 13,7 %, témoignent de la variation modérée des teneurs en MO pour les sédiments prélevés dans les différents bassins. Tous les sables présentent une nature peu organique puisque, dans plus de 70 % des BD, les teneurs en MO sont inférieures à 10 % et la teneur médiane en MO n'est que de 7,2 %.

A l'instar des valeurs de pH et des teneurs en MO, les distributions granulométriques des sédiments fluctuent peu d'un BD à l'autre. La faible amplitude des écarts types, illustrée par les barres verticales associées à chaque classe granulométrique, témoigne de la constance de la granulométrie des sédiments à l'échelle du réseau d'assainissement (figure 3).

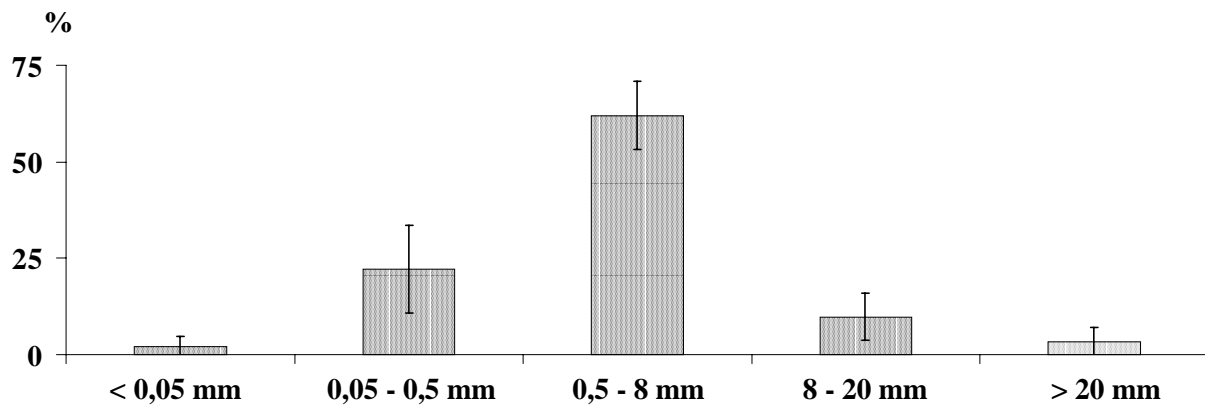


Figure 3 : distribution granulométrique des sédiments extraits des 40 bassins de dessablement répartis sur l'ensemble du réseau d'assainissement parisien (n=237)

Cette distribution granulométrique est caractérisée par la prédominance des particules de taille moyenne - diamètre compris entre 0,5 et 8 mm - qui représentent 63 (± 9) % de la masse totale. Les fines particules, dont le diamètre est inférieur à 0,5 mm, ne représentent que 25 % de la masse totale et les particules grossières, dont le diamètre excède 8 mm, ne représentent que 13 % de la masse totale.

III.1.2 Comparaison avec les dépôts présents au fond des collecteurs

La caractérisation physico-chimique d'échantillons de sédiments prélevés sur l'ensemble du réseau d'assainissement parisien nous a permis de conclure sur la nature uniforme du dépôt accumulé dans les BD. L'objectif de ce paragraphe est de vérifier que la nature de ces sédiments est similaire à celle des dépôts accumulés dans les collecteurs et, en conséquence, que les résultats obtenus pour le sédiment de BD peuvent être extrapolés à l'ensemble des dépôts de réseau. Cette comparaison est possible dans la mesure où l'on dispose d'informations précises sur les dépôts stockés au sein du réseau parisien. En effet, de nombreuses expérimentations menées, depuis 1995, dans le bassin versant du Marais (4^{ème} arrondissement) ont considérablement accru notre connaissance de la structure des dépôts en

réseau. Des travaux successifs d'observation ont notamment mis en évidence l'existence de trois types de dépôts aux caractéristiques physico-chimiques très différentes. Le dépôt majoritaire qui représente plus de 90 % de la masse totale de sédiment (Ahyerre, 1999 ; Oms *et al.*, 2003) est le dépôt grossier. Ce dernier de couleur sombre (gris / noir) est essentiellement constitué de petits graviers et sa teneur en MO est inférieure à 10 % (tableau 2). Sur ce dépôt minéral, se dépose, lorsque les conditions hydrauliques le permettent (débit d'eau usée faible), une couche de couleur marron principalement constituée de matériaux organiques (matières fécales, résidus alimentaires, etc.). Cette couche qualifiée d'organique présente une teneur en MO comprise entre 51 et 68 % (tableau 2). Le troisième type de dépôt, très largement minoritaire (environ 0,1 % de la masse totale de dépôt), est le biofilm. Ce dernier, fixé sur la paroi au niveau de la ligne de battement des eaux de temps sec, est constitué d'une matrice organique d'environ 5 mm d'épaisseur totalement couverte par un film bactérien de 5 à 10 μm d'épaisseur (Rocher *et al.*, 2003a). Ce dépôt présente des teneurs en MO comprises entre 58 et 71 % (tableau 2).

Tableau 2 : teneurs en matière organique (%) mesurées dans les différents types de dépôts présents dans le réseau d'assainissement du Marais à Paris

	Dépôt grossier			Couche organique			Biofilm		
	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
Ahyerre <i>et al.</i>, 2000	6,2	9,6	11	63	68	76	49	58	87
Chebbo <i>et al.</i>, 2001	3	4	13	58	64	74	39	71	81
Rocher <i>et al.</i>, 2003b	5,9	6,6	10,9	38,8	51,4	70,5	55,5	60,5	67,4
Moyenne		6,7			61			63	

d₁₀ : 1^{er} décile ; d₅₀ : médiane ; d₉₀ : dernier décile.

Il apparaît donc clairement que les sédiments extraits des BD ont une nature très voisine de celle du dépôt grossier. La teneur en MO du dépôt grossier estimée à 6,7 % (tableau 2) est, en effet, quasi similaire à celle des sédiments de BD précédemment calculée à 7,2 % (tableau 1). De plus, ces deux types de sédiments présentent des textures granulométriques voisines. Des études antérieures ont montré que les particules de diamètre supérieur à 400 μm représentaient 77 % de la masse totale du dépôt grossier (Ahyerre, 1999) et notre étude a montré que les particules de diamètre supérieur à 500 μm représentent 76 % de la masse totale de sédiment (figure 3). Au regard de ces résultats, nous concluons que le sédiment piégé dans les BD est essentiellement du dépôt grossier. Nous supposons donc que les niveaux de pollution mesurés dans les sédiments de BD sont représentatifs de ceux du dépôt grossier.

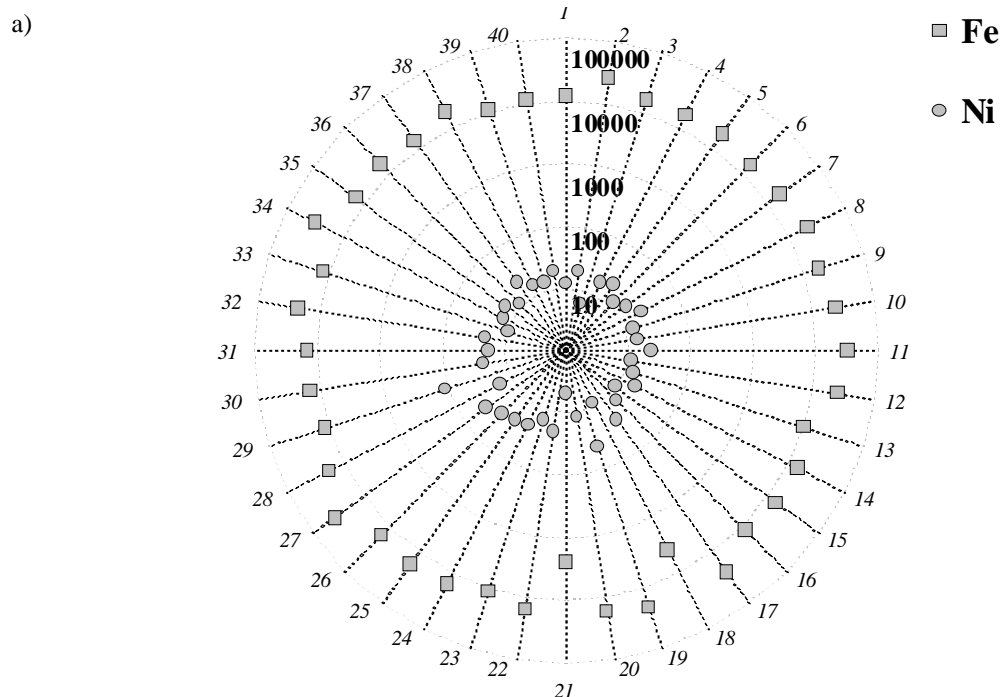
III.2 Teneurs métalliques dans les dépôts du réseau d'assainissement parisien

La mesure des teneurs en métaux dans les sédiments extraits des 40 BD a permis la constitution d'une large base de données. Au sein des 2 paragraphes suivants, ce panel d'informations sera utilisé pour, d'une part, évaluer la variabilité spatiale de la pollution métallique du dépôt à l'échelle du réseau d'assainissement parisien et, d'autre part, estimer la fluctuation des teneurs au sein de chaque bassin.

III.2.1 Etude de la variabilité spatiale

Les travaux de recherche entrepris depuis 1995 sur le bassin versant du Marais (4^{ème} arrondissement) ont amélioré les connaissances concernant la pollution métallique associée aux divers dépôts stockés au sein du réseau d'assainissement (Garnaud, 1999 ; Rocher *et al.*, 2003b). Il semble aujourd'hui primordial d'étendre l'étude de la pollution métallique à des échelles spatiales plus importantes. C'est dans cette optique que ce projet de recherche, dont le champ de prospection couvre l'ensemble du réseau d'assainissement parisien, a été entrepris.

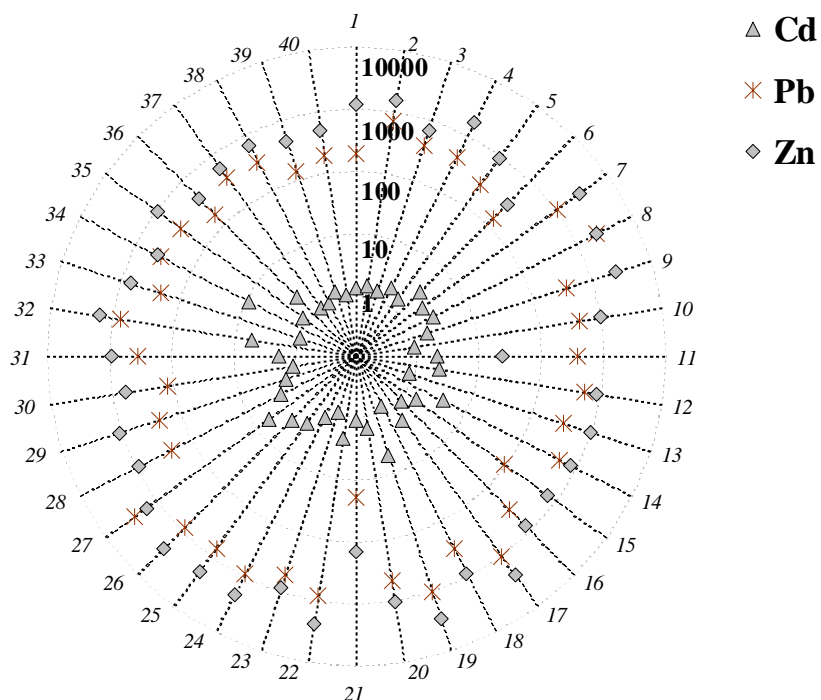
La figure 4 représente les teneurs métalliques médianes (n=6) calculées pour l'ensemble des 40 sites de collecte. Cette représentation montre clairement que les 8 éléments métalliques considérés dans ce travail ont des comportements différents et présentent des fluctuations spatiales d'amplitude variable.



Les axes radiaux correspondent aux 40 bassins de dessablements. Sur chacun de ces axes, figure la teneur médiane calculée à partir des 6 échantillons prélevés dans chaque bassin.

Figure 4 : teneurs métalliques mesurées dans les 40 bassins de dessablement répartis sur l'ensemble du réseau d'assainissement parisien ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de matière sèche)

b)



c)

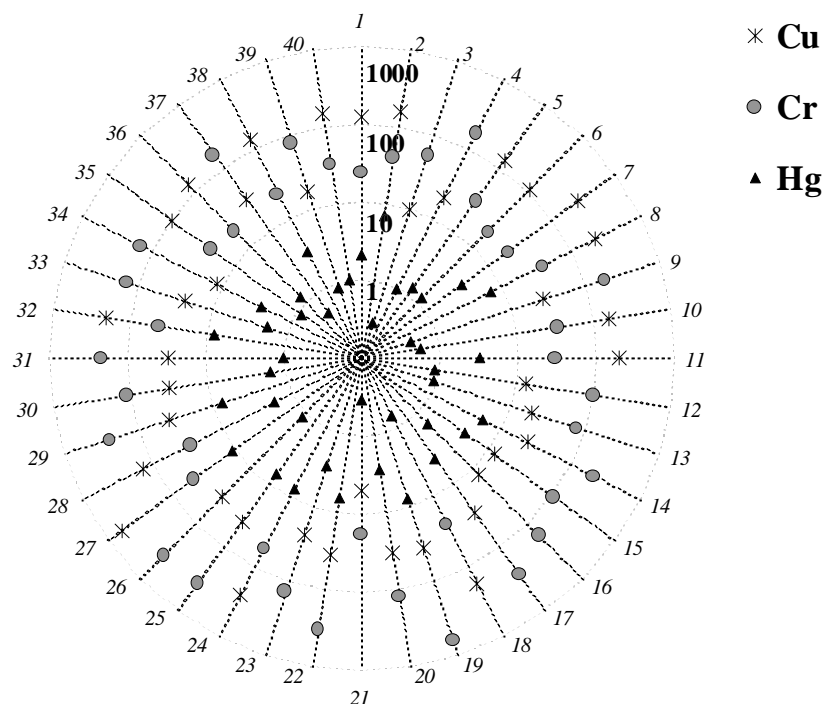


Figure 4 (suite)

Trois groupes de métaux ont été définis. Le premier groupe, représenté par la figure 4a, comprend le Fe et le Ni qui présentent des teneurs médianes assez constantes sur l'ensemble du réseau d'assainissement. L'uniformité des teneurs est soulignée par le faible écart observé entre les 10^{ème} et 90^{ème} centiles calculés sur l'ensemble des 40 valeurs médianes. En effet, les valeurs des 10^{ème}, 50^{ème} et 90^{ème} centiles (d10-d50-d90), calculées pour le Fe et le Ni, sont respectivement de 11300-16300-25400 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de matière sèche (m.s.) et 10-16-24 $\mu\text{g.g}^{-1}\text{m.s.}$ et les valeurs des rapports d90/d10 sont respectivement de 2,2 et 2,4 (tableau 3). Le second

groupe, représenté par la figure 4b, inclut le Cd, le Pb et le Zn dont les teneurs fluctuent de manière assez prononcée. Les valeurs des 3 centiles, calculées à 0,9-1,6-4,0 $\mu\text{g.g}^{-1}\text{m.s.}$, 140-370-980 $\mu\text{g.g}^{-1}\text{m.s.}$ et 390-880-2340 $\mu\text{g.g}^{-1}\text{m.s.}$ respectivement pour le Cd, le Pb et le Zn, et surtout les valeurs des rapports d90/d10 comprises entre 4 et 7, témoignent de la variabilité spatiale de ces éléments (tableau 3). Le dernier groupe de métaux, représenté par la figure 4c, comprend le Cu, le Cr et le Hg dont les teneurs varient fortement sur l'ensemble du réseau d'assainissement. Les valeurs des 3 centiles sont 13-36-204 $\mu\text{g.g}^{-1}\text{m.s.}$, 23-77-270 $\mu\text{g.g}^{-1}\text{m.s.}$ et 0,6-1,8-7,5 $\mu\text{g.g}^{-1}\text{m.s.}$ respectivement pour le Cu, le Cr et le Hg. Les écarts importants entre les d10 et d90, illustrés par des rapports d90/d10 compris entre 12 et 16, témoignent de l'amplitude du spectre des teneurs de ces 3 éléments (tableau 3).

Tableau 3 : principales grandeurs statistiques calculées sur les teneurs métalliques médianes obtenues pour les sédiments extraits des 40 bassins de dessablement

	Fe	Ni	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	Hg
d90/d10	2,2	2,4	4,4	7,0	5,9	15,7	12,0	12,5
min	2540	5	0,8	19	23	5	18	0,3
max	36280	110	8,7	2630	2940	600	624	10,9

Les différences de comportement observées entre les 8 éléments peuvent être expliquées en considérant leurs origines respectives. Ainsi, la relative stabilité des teneurs en Fe est probablement liée à la multiplicité de ses sources - aussi bien naturelles qu'anthropiques - qui induit un niveau de fond assez homogène sur l'ensemble de la ville de Paris. De la même manière, il n'est pas étonnant que la pollution en Ni, essentiellement émise lors des phénomènes de combustion (trafic automobile, chauffage, usine d'incinération) (Bem *et al.*, 2003 ; Pirrone *et al.*, 1995), soit, compte tenu de l'extrême densité des sources de combustion, relativement uniforme à l'échelle de l'agglomération parisienne. Inversement, les variabilités spatiales observées pour les autres métaux sont probablement induites par la présence de sources de pollution plus locales. Ainsi, par exemple, les travaux antérieurs menés sur le quartier résidentiel du Marais ont montré que la présence de nombreuses toitures métalliques (couverture en Zn avec traces de Cd et accessoires en Pb) contribuait largement aux flux de Cd, Pb et Zn dans les eaux de ruissellement pénétrant dans le réseau (Garnaud, 1999 ; Gromaire *et al.*, 2001). La contribution de cette source locale est d'ailleurs soulignée par nos résultats puisque les BD n°19, 25 et 26, situés à proximité du bassin versant du Marais, présentent des teneurs en Cd, Pb et Zn élevées. Sur ces 3 BD, les teneurs en Cd/Pb/Zn respectivement comprises entre 2,2-4,9 / 700-1000 / 2000-3000 $\mu\text{g.g}^{-1}\text{m.s.}$ sont, en effet, significativement supérieures (test « t » pour un niveau de signification de 0,05) aux niveaux de pollution médians calculés à 1,6 / 370 / 880 $\mu\text{g.g}^{-1}\text{m.s.}$ De la même manière, notre cartographie de la pollution métallique sur l'ensemble de l'agglomération parisienne nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une corrélation entre le niveau de pollution en Cu et la proximité de l'un des 2 principaux axes routiers (voies sur berges et/ou voies périphériques). Les BD situés à proximité des voies périphériques (n°1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 17, 28, 29, 31, 37, 39, 40) et des voies sur berges (n°18, 22, 23, 24, 25, 26, 36, 38) présentent des niveaux de pollution médians de 125 et 90 $\mu\text{g.g}^{-1}\text{m.s.}$ alors que la teneur médiane calculée pour les sites situés plus à l'écart (n°9, 12, 13, 14, 15, 16, 19, 20, 21, 30, 32, 33, 34, 35) n'est que de 25 $\mu\text{g.g}^{-1}\text{m.s.}$ La comparaison statistique (test « t » pour un niveau de signification de 0,01) a, en effet, souligné que les teneurs en Cu mesurées dans les BD proches des axes routiers étaient significativement supérieures à celles mesurées dans les autres BD. Cette augmentation de la pollution en cuivre le long d'axes routiers hautement

fréquentés et quotidiennement saturés est probablement liée à l'utilisation intensive des systèmes de freinage puisque de nombreuses études, focalisées sur les émissions métalliques du trafic routier, ont montré que l'abrasion des plaquettes de frein générerait localement de grandes quantités de Cu (Sternbeck *et al.*, 2002 ; Weckwerth, 2001).

En conclusion, la cartographie de la pollution métallique a souligné les différences de comportement des 8 éléments. Pour certains métaux (Fe, Ni), les niveaux de contamination sont assez stables sur l'ensemble du réseau et ne semblent donc pas être dépendants des variations locales du plan d'occupation des sols. Cependant, les teneurs de la plupart des éléments métalliques fluctuent sur l'ensemble du réseau probablement en fonction de la présence de sources de pollution plus locales. Ce constat souligne donc la nécessité de prendre en compte la nature des activités et des structures implantées en surface pour comprendre la contamination métallique du réseau.

III.2.2 Etude de la variabilité intra-bassin

➤ Présentation du modèle « boîtes à moustaches »

Afin d'estimer les fluctuations des teneurs au sein de chacun des 40 BD, une représentation graphique sous forme de boîtes à moustaches a été utilisée. La boîte à moustaches est une traduction du modèle « *box and whiskers plot* » inventé par Tukey (Tukey, 1977) pour représenter schématiquement une distribution. Cette représentation utilise 5 valeurs qui résument les données : le minimum, les 3 quartiles Q1 (1^{er} quartile), Q2 (médiane), Q3 (3^{ème} quartile), et le maximum. Les marques « • » représentent individuellement les valeurs minimales et maximales. La valeur du 1^{er} quartile (25 % des valeurs) correspond au trait inférieur de la boîte, la médiane est représentée par le trait horizontal à l'intérieur de la boîte et le 3^{ème} quartile (75 % des valeurs) correspond au trait supérieur 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 qui sont déterminées à partir de l'écart inter-quartile (EIQ) : $Q3 - Q1$. Les valeurs adjacentes inférieure et supérieure sont respectivement calculées à partir des formules : $Q1 - 1,5 \times \text{EIQ}$ et $Q3 + 1,5 \times \text{EIQ}$. Le coefficient de 1,5 est une valeur pragmatique qui a une raison probabiliste. Si une variable suit une distribution normale, la zone délimitée par la boîte et les moustaches contient 99,3 % des observations et seule 0,7 % des valeurs sont situées au-delà des valeurs adjacentes. Ces valeurs sont qualifiées d'atypiques, d'extrêmes ou d'exceptionnelles. Si les coefficients étaient de 1 ou 2, les probabilités seraient de 0,957 et 0,999. Ainsi, Tukey (1977) estime que la valeur de 1,5 est un compromis pour retenir comme atypique un nombre suffisant mais pas excessif d'observations.

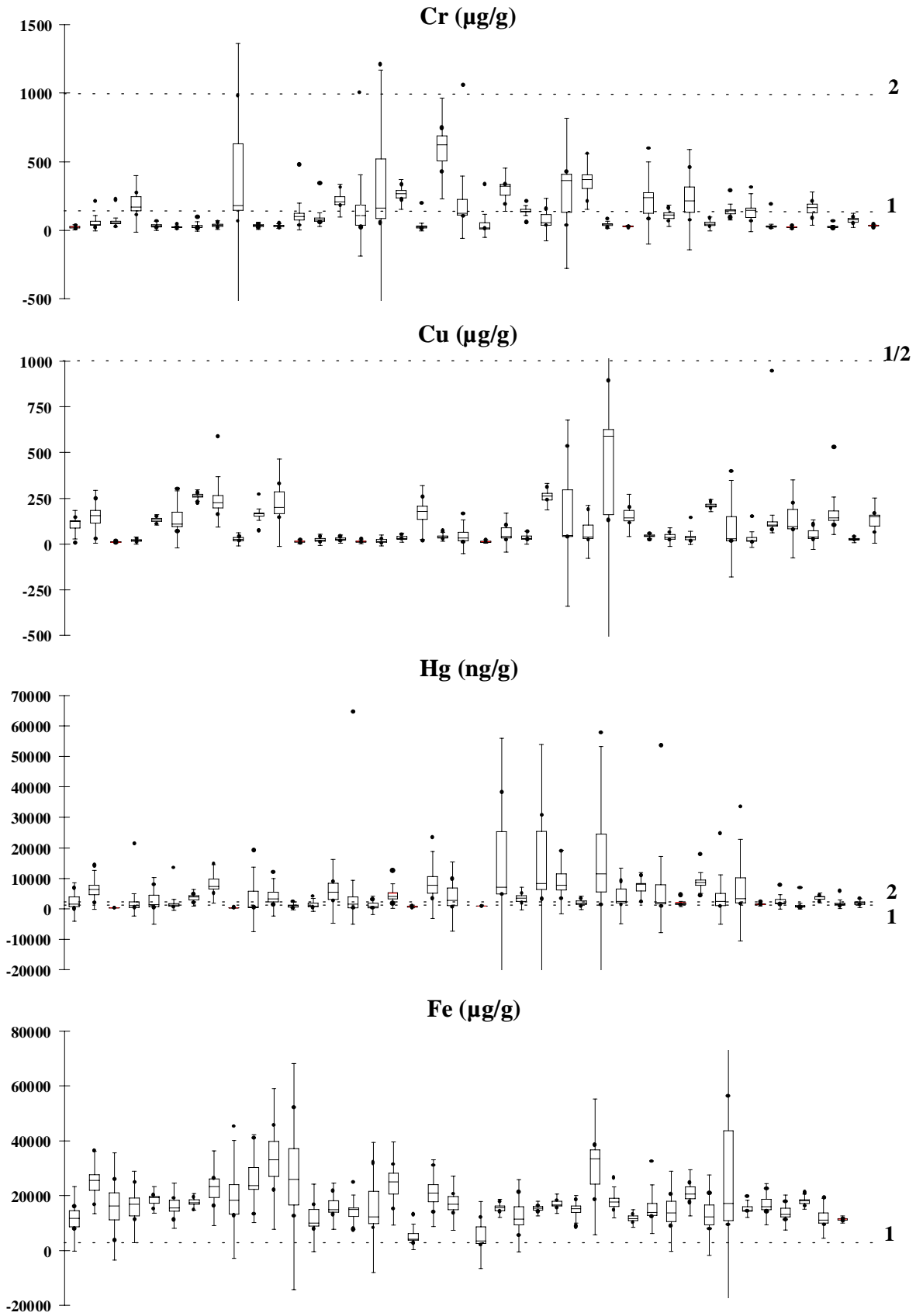
➤ Description de la variabilité intra-bassin des teneurs métalliques

La figure 5 représente, sous forme de boîtes à moustaches, les distributions des teneurs en Cr, Cu, Hg, Fe, Ni, Pb, Zn et Cr+Cu+Ni+Zn pour les 40 BD. Ces éléments et groupe d'éléments métalliques ont été sélectionnés, d'une part, parce qu'ils sont pris en compte par l'arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues issues de traitement des eaux usées sur sol agricole et, d'autre part, parce qu'ils font partie des micropolluants contrôlés par la société ECOPUR (filiale ECOSABLE) en vue de l'acceptation des sables d'assainissement dans la filière de traitement. Le traitement des sédiments extraits du réseau d'assainissement parisien est actuellement assuré par 6 centres différents dont 2 seulement exigent le respect de valeurs seuils en micro-polluants. Cependant, la grande majorité de ces déchets étant dirigée vers le centre ECOPUR, leurs valeurs d'acceptation

constitueront nos principales références. Sur chacune des distributions, les 2 lignes pointillées horizontales correspondent donc (1) aux valeurs limites d'acceptation des sables dans la filière de traitement et (2) aux valeurs seuils définies par l'arrêté du 8 janvier 1998 autorisant l'épandage de ces sables. Les valeurs seuils définies par cet arrêté ont été incorporées à la figure 5 car elles constituent actuellement le seul référentiel réglementaire dont nous disposons. Cependant, ces seuils n'ont qu'un caractère informatif puisque, compte tenu de la nature très minérale des sédiments de BD (paragraphe III.1.1), l'épandage n'est pas une filière de réutilisation adaptée à ces déchets d'assainissement.

L'EIQ, illustré par la longueur de la boîte, constitue un indicateur fiable de la dispersion des valeurs au sein de chaque effectif. Dans notre cas, les longueurs des boîtes à moustaches construites pour chacun des 40 BD nous permettent d'apprécier la variabilité intra-bassin des teneurs métalliques. La figure 5 met nettement en évidence l'hétérogénéité des EIQ entre les différents bassins. Quel que soit le métal considéré, nous notons des fluctuations significatives de l'amplitude de la dispersion des teneurs d'un bassin à l'autre. Le calcul, pour chaque BD, de l'EIQ relatif ($EQr = [EIQ / \text{Médiane}] \times 100$) permet d'apprécier la variabilité de la dispersion qui existe entre les différents bassins. Ainsi par exemple, la dispersion des teneurs en Cr au sein des BD 17, 23, 28, 33 et 40, caractérisés par des $EQr < 20\%$, est très largement inférieure à celle observée au sein des BD 9, 15, 16 et 21 caractérisés par des EQr compris entre 140 et 270 %. Ce constat peut-être étendu à la quasi-totalité des métaux puisque, à l'exception du Ni pour lequel la dispersion est assez constante d'un BD à l'autre, nous observons pour l'ensemble des éléments métalliques une grande variabilité des EQr . Afin de quantifier cette variabilité, le rapport entre les derniers et premiers déciles ($d90/d10$), calculés pour les 40 EQr , a été estimé. Selon le métal considéré, ce ratio varie de 6 à 11 soulignant ainsi le caractère hétérogène des EQr entre les différents bassins. Cependant, le calcul pour chaque métal, de l' EQr médian montre que la dispersion des teneurs, bien que variable d'un BD à l'autre, est globalement importante. Les EQr médians sont, en effet, de 37, 46, 95, 29, 37, 54 et 39 % respectivement pour le Cr, le Cu, le Hg, le Fe, le Ni, le Pb, et le Zn.

La dispersion des valeurs au sein de chaque effectif peut aussi être évaluée en se basant sur la présence plus ou moins prononcée de valeurs extrêmes, c'est à dire situées à l'extérieur de la zone délimitée par les valeurs adjacentes (moustaches inférieures et supérieures). Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes focalisés sur la position des teneurs maximales mesurées sur chaque bassin. La figure 5 montre clairement que, dans un nombre important de BD, les teneurs métalliques maximales se situent au-delà des valeurs adjacentes et sont donc considérées comme extrêmes. Selon l'élément métallique considéré, la proportion de BD présentant des teneurs maximales atypiques varie de 15 à 45 %. Ce résultat confirme donc le caractère dispersé des teneurs métalliques pour un nombre relativement important de BD.



Les 40 boîtes à moustaches placées de gauche à droite correspondent aux 40 bassins de dessalement.

Figure 5 : représentation sous forme de boîtes à moustaches (Tukey, 1977) des distributions des teneurs en Cr, Cu, Hg, Fe, Ni, Pb, Zn et Cr+Cu+Ni+Zn pour les 40 BD

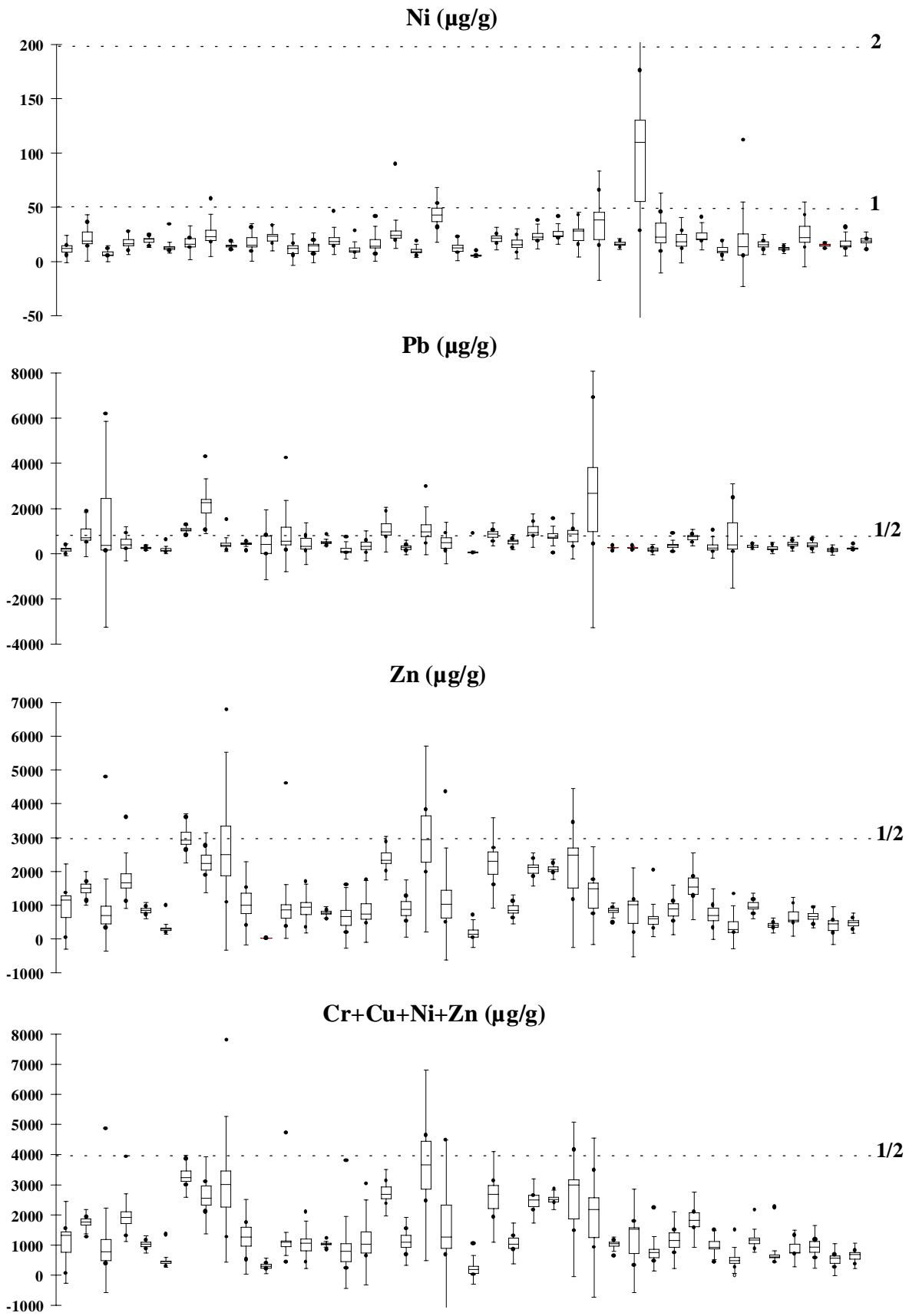


Figure 5 (suite)

➤ Problématique de la gestion des sédiments

L'hétérogénéité des teneurs métalliques dans les sédiments extraits d'un même BD est problématique pour la gestion de ces déchets d'assainissement. La gestion optimale de ces derniers suppose, en effet, que l'on dispose de données précises sur leur degré de contamination. Or, compte tenu de l'importance de la dispersion des teneurs observée dans certain BD, il est parfois difficile d'évaluer de manière fiable le niveau de contamination du déchet. Actuellement, cette connaissance partielle du degré de contamination des déchets d'assainissement est peu problématique pour le gestionnaire puisqu'il n'existe pas de réglementation spécifique à ce type de déchets et que la majorité des centres de traitement (2 tiers dans le cas de la municipalité de Paris) ne pose pas de conditions à l'acceptation des sables. Cependant, dans la suite de ce paragraphe, les conditions d'acceptation définies par la société ECOPUR, qui traite la majorité des sédiments issus du réseau d'assainissement parisien, constitueront nos principales références. La comparaison des teneurs mesurées dans les BD à ces valeurs seuils permettra de mettre en exergue les difficultés que le gestionnaire en charge du devenir des déchets d'assainissement est susceptible de rencontrer.

La figure 5, sur laquelle sont combinées les distributions et les valeurs seuils, montre que la complexité du problème auquel est confronté le gestionnaire dépend du métal considéré. Ainsi, la pollution en Cu qui est toujours inférieure à la valeur seuil n'est pas problématique puisqu'elle n'interdit jamais l'accès à la filière de traitement. Inversement, la pollution en Fe et en Hg est, dans la quasi totalité des BD, supérieure à la valeur seuil. Ce constat souligne l'inadéquation qui existe entre les conditions d'acceptation de ces 2 métaux et la nature du déchet. Le décalage est particulièrement prononcé dans le cas du Fe puisque les teneurs sont en moyenne 5 fois supérieures à la limite fixée à $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{m.s}$. Ce seuil semble donc inadapté au Fe qui, de part son origine terrigène, est présent en grande quantité dans l'ensemble des matrices. A titre de comparaison, les niveaux de pollution en Fe mesurés dans les sols sont de l'ordre de $30000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{m.s}$. (Hans Wedepohl, 1995). Pour d'autres éléments métalliques, la situation diffère d'un bassin à l'autre. Ainsi, par exemple, les teneurs médianes en Cr et Pb sont supérieures aux valeurs seuils respectivement dans 33 et 20 % des BD et inférieures dans les autres. Cette variabilité inter-bassin des teneurs en métaux est problématique dans la mesure où elle exclut toute gestion globale des déchets. Enfin, la figure 5 met clairement en évidence le problème engendré par la dispersion des teneurs au sein des BD. Si on considère les cas du Zn et du groupe d'éléments métalliques (Cr+Cu+Ni+Zn), nous notons que toutes les teneurs médianes, calculées à partir des 6 échantillons prélevés dans chaque BD, sont inférieures aux valeurs seuils et permettent donc l'accès à la filière de traitement. Cependant, dans environ 20 % de ces bassins, au moins 1 des échantillons présente une teneur supérieure aux seuils. Ces 2 exemples nous permettent d'apprécier la difficulté rencontrée par le gestionnaire qui n'a pas les moyens de s'assurer de la conformité de son déchet aux conditions d'acceptation de la filière de traitement.

IV CONCLUSION

Les précédents travaux, entrepris dans le cadre du programme : « Production et transport de la pollution urbaine de temps de pluie : cas du bassin versant urbain expérimental du Marais (Paris) », ont amélioré les connaissances concernant la pollution métallique associée aux différents dépôts dans un bassin versant de petite taille. Dans la continuité de ces travaux, ce programme de recherche a été initié, en collaboration avec la SAP, dans le but d'étudier cette même pollution métallique à l'échelle du réseau d'assainissement parisien. La multiplicité des sites de collecte ainsi que leur répartition géographique couvrant l'ensemble du réseau

apporte, en effet, une vision globale de la pollution en métaux stockée dans le dépôt. La constitution de cette cartographie nous a notamment permis de constater que les teneurs de la plupart des éléments métalliques fluctuaient sur l'ensemble du réseau probablement en fonction de la présence de sources de pollution localisées (toitures métalliques, proximité des axes routiers majeurs, etc.). Par ailleurs, la représentation schématique des distributions métalliques sous forme de boîtes à moustaches nous a permis d'évaluer la variabilité intra-bassin des teneurs. Nous avons mis en évidence que la dispersion des teneurs, bien que fluctuante d'un bassin à l'autre, est globalement importante. Enfin, la comparaison des niveaux de pollution mesurés dans le dépôt avec les valeurs limites d'acceptation des sables d'une des principales sociétés de traitement de déchets d'assainissement a mis en exergue les difficultés auxquelles sont confrontés les gestionnaires. Compte tenu des fluctuations inter-bassins des teneurs mais aussi de leur dispersion au sein de chaque bassin, le gestionnaire ne peut pas assurer la conformité de son déchet avec les conditions d'acceptation dans la filière de traitement.

La constitution de cette base de données est une première étape dans la compréhension du transfert et du stockage des métaux dans le réseau d'assainissement parisien. Afin de poursuivre cette étude, un Observatoire de la Pollution URbaine (projet OPUR) a été mis en place en 2003. Ce projet, qui s'inscrit dans la continuité des travaux menés sur le bassin versant du Marais, intègre ce bassin de petite taille dans 6 bassins versants de taille croissante. La mesure des teneurs métalliques dans différents échantillons (eaux usées, dépôts) prélevés dans ces bassins permettra d'affiner les informations obtenues dans le cadre de ce travail.

V BIBLIOGRAPHIE

- AHYERRE M., 1999, « Bilan et mécanismes de migration de la pollution organique en réseau d'assainissement unitaire ». Thèse de doctorat, Université de 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, 305-325.
- BEM H., GALLORINI M., RIZZIO E. et KRZEMINSKA M., 2003, « Comparative studies on the concentrations of some elements in the urban air particulate matter in Lodz City of Poland and in Milan, Italy ». *Environment International* 29, 423-428.
- CHEBBO G., GROMAIRE M.C., AHYERRE M. et GARNAUD S., 2001, « Production and transport of urban wet weather pollution in combined sewer systems: the "Le Marais" experimental urban catchment in Paris ». *Urban Water* 3, 3-15.
- GARNAUD S., 1999, « Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain ». Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. 395 p.
- GROMAIRE M.C., GARNAUD S., MOILLERON R. et CHEBBO G., 2001, « Contribution des différentes sources à la pollution des effluents unitaires de temps de pluie ». TSM : dossier « Génération et transport de la pollution urbaine par temps de pluie » 5, 72-86.
- HANS WEDEPOHL K., 1995, « The composition of the continental crust ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1217-1232.
- OMS C., GROMAIRE M.C. et CHEBBO G., 2003, « In-situ observation of the water-sediment interface in combined sewer using endoscopy ». *Water Science and Technology* 47, 11-18.
- PIRRONE N., KEELER G.J. et WARNER P.O., 1995, « Trends of ambient concentrations and deposition fluxes of particulate trace metals in Detroit from 1982 to 1992 ». *Science of the Total Environment* 162, 43-61.
- ROCHER V., AZIMI S., MOILLERON R. et CHEBBO G., 2003a, « Biofilm in combined sewer: wet weather pollution source or/and dry weather pollution indicator ? ». *Water Science and Technology* 47, 35-43.
- ROCHER V., AZIMI S., MOILLERON R. et CHEBBO G., 2003b, « 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*, in press.
- STERNBECK J., SJÖDIN A. et ANDRÉASSON K., 2002, « Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies ». *Atmospheric Environment* 36, 4735-4744.
- TUKEY J.W., 1977, « Exploratory data analysis ». Addison-Wesley, New-York. 506 p.
- WECKWERTH G., 2001, « Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany) ». *Atmospheric Environment* 35, 5525-5536.

IV. SYNTHÈSE DES PRINCIPALES CONCLUSIONS

➤ Etude à l'échelle du bassin versant du Marais

Les expérimentations menées sur le bassin versant du Marais (4^{ème} arrondissement de Paris) ont apporté des informations de diverses natures.

En premier lieu, les travaux d'observation au microscope électronique à balayage ont permis de décrire précisément la structure du biofilm fixé sur la paroi des collecteurs. Il a été montré que le biofilm est constitué d'une matrice organique fibreuse, d'une épaisseur d'environ 5 mm, totalement couverte d'un film bactérien uniforme de 5 à 10 µm d'épaisseur.

Mais les principales conclusions tirées de ces travaux concernent le transfert, le stockage et l'origine des hydrocarbures et des éléments métalliques dans les collecteurs de petites tailles. Le dosage des hydrocarbures et des métaux présents dans les différents dépôts (dépôt grossier, couche organique, biofilm) a montré que la grande majorité des polluants – 87 à 98 % – est stockée dans le dépôt grossier, une faible proportion dans la couche organique – 2 à 13 % – et une part infime dans le biofilm (< 1 %). Ces informations précises sur la répartition des micropolluants dans les 3 types de dépôts nous ont permis de conclure sur la très faible contribution du biofilm à la pollution de temps de pluie. Les quantités d'hydrocarbures et de métaux susceptibles d'être apportées par l'érosion du biofilm sont, en effet, négligeables comparativement à celles apportées lors de la remise en suspension de la couche organique.

En plus de cette approche quantitative, les distributions des hydrocarbures et des métaux présents dans les différents dépôts et dans la colonne d'eau usée ont été étudiées. Ces signatures nous apportent des informations sur l'origine des micropolluants - en particulier dans le cas des hydrocarbures - et sur la dynamique des dépôts en réseau. Ainsi, les signatures aliphatiques montrent que la contamination du dépôt grossier est essentiellement d'origine pétrolière (déversements de produits pétroliers : huiles lubrifiantes, carburants, graisses, etc.) alors que la pollution présente dans la couche organique et le biofilm provient de la combinaison des apports biologiques (débris végétaux, résidus alimentaires, etc.) et pétroliers. Les signatures en HAP, caractérisées par la prédominance du P, Pyr et Fluo, témoignent de l'importance de la contamination d'origine pyrolytique (trafic automobile, chauffage résidentiel, etc.) dans l'ensemble des dépôts.

La dynamique des dépôts a, quant à elle, été appréhendée en comparant les signatures hydrocarbures et métalliques dans les dépôts et dans les MES. Les MES, provenant des activités domestiques (sanitaires, cuisines, etc.) ont été identifiées comme les composants majoritaires de la couche organique et du biofilm alors que les ruissellements de surfaces urbaines (ruissellements de temps de pluie et lavage de la voirie) semblent être le mécanisme d'introduction prioritaire de micropolluants dans le dépôt grossier. Enfin, une estimation du degré de dégradation des hydrocarbures aliphatiques dans les dépôts et les MES 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.

➤ Etude à l'échelle du réseau d'assainissement parisien

La caractérisation de la pollution associée aux sédiments de bassins de dessablement apporte une vision globale de la pollution stockée dans le réseau d'assainissement parisien.

L'étude de la pollution en hydrocarbures a montré que les teneurs en hydrocarbures totaux (HT) et HAP fluctuent de manière prononcée en fonction de l'échelle spatiale. Les premiers et derniers déciles ont, en effet, été estimés à 200/980 $\mu\text{g.g}^{-1}$ pour les HT et à 3/49 $\mu\text{g.g}^{-1}$ pour les HAP. En dépit de cette variabilité, les teneurs médianes, estimées à 530 et 18 $\mu\text{g.g}^{-1}$, sont voisines de celles obtenues sur le bassin versant du Marais (hydrocarbures résolus + UCM \approx 500 $\mu\text{g.g}^{-1}$ et HAP \approx 23 $\mu\text{g.g}^{-1}$). L'étude des signatures aromatiques a mis en exergue l'existence d'une pollution de fond en HAP qualitativement homogène sur l'ensemble du réseau d'assainissement. Cette distribution, caractérisée par la prédominance de P, Fluo et Pyr, témoigne de l'impact des sources pyrolytiques.

Les travaux traitant de la pollution métallique ont permis de constater que les teneurs de la plupart des éléments fluctuent sur l'ensemble du réseau probablement en fonction de la présence de sources de pollution localisées (toitures métalliques, proximité d'axes routiers majeurs, etc.) et que, contrairement aux hydrocarbures, il n'existe pas de signature métallique généralisable à l'ensemble du réseau.

Enfin, la représentation de l'ensemble des données sous forme de boîtes à moustaches a montré que la dispersion des teneurs en hydrocarbures et métaux au sein de chaque bassin est globalement importante. Cette variabilité intra-bassin des teneurs en micropolluants, combinée à la variabilité inter-bassin, est problématique pour le gestionnaire en charge du devenir de ces déchets d'assainissement car ce dernier peut difficilement évaluer leur niveau de contamination.

LES VOIES D'INTRODUCTION DES MICROPOLLUANTS DANS LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT



SOMMAIRE

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

I. INTRODUCTION

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

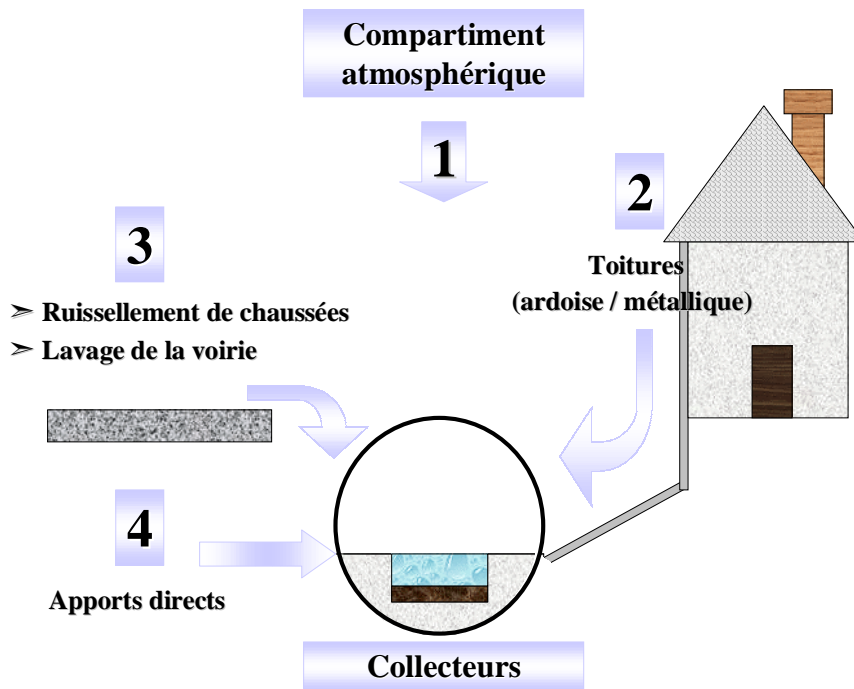


Figure 1 : principales étapes de l'étude des 3 voies d'introduction de polluants dans le réseau d'assainissement

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

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

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

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

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

II. ETUDE DU COMPARTIMENT ATMOSPHERIQUE

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

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

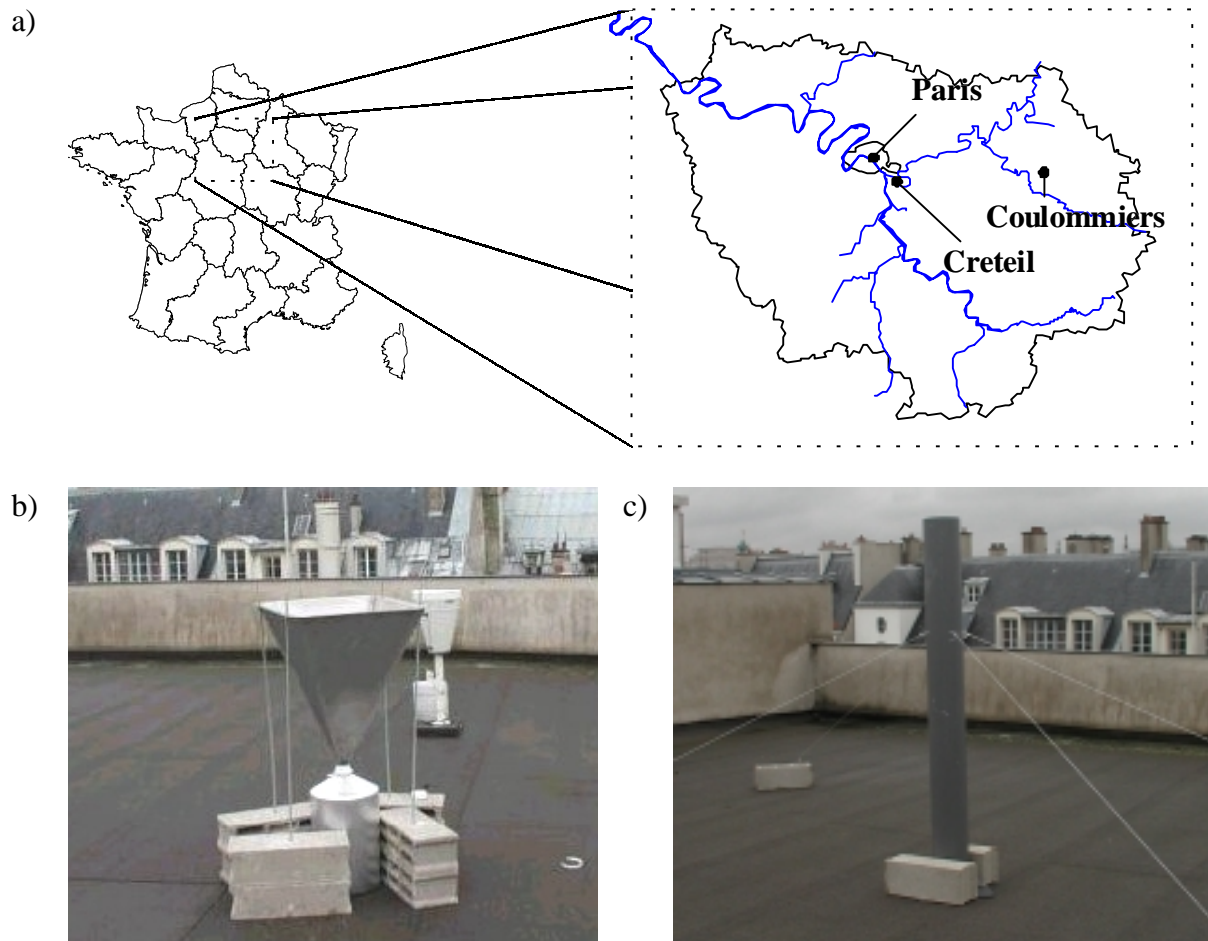


Figure 2 : (a) sites de collecte des retombées atmosphériques et photos des collecteurs adaptés aux dosages des (b) hydrocarbures et des (c) éléments métalliques (cas du site de Paris)

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

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

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

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

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

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

(THE SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT, SUBMITTED)

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

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

Abstract

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

Keywords

aliphatic hydrocarbon, PAH, heavy metal, fingerprint, origin

I INTRODUCTION

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

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

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

II MATERIAL AND METHODS

II.1 Sites

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

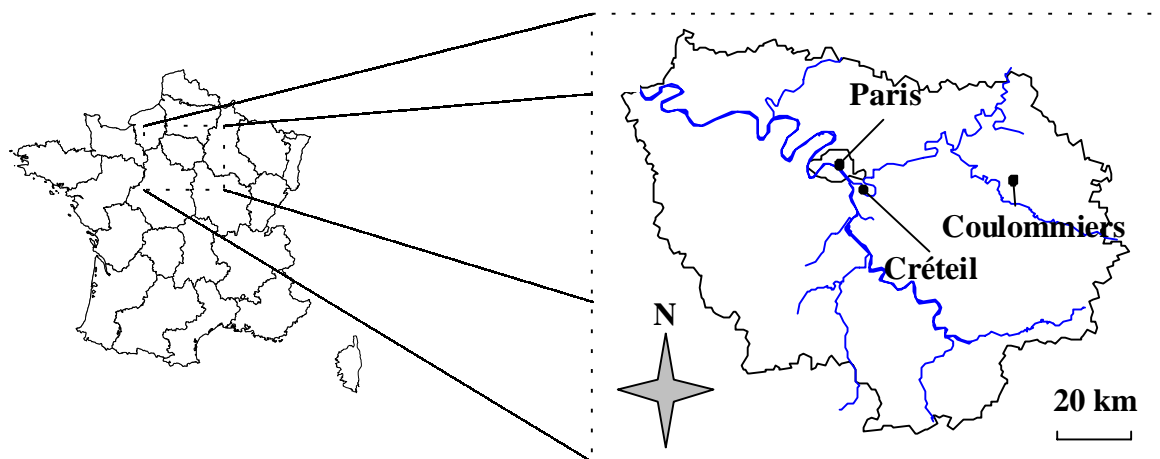


Figure 1. Location of the 3 sampling stations established in the "Ile-de-France" region

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

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

II.2 Sampling procedures

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

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

II.3 Analysis procedures

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

III RESULTS AND DISCUSSION

III.1 Pollutant fluxes

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

III.1.1 Spatial variability

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

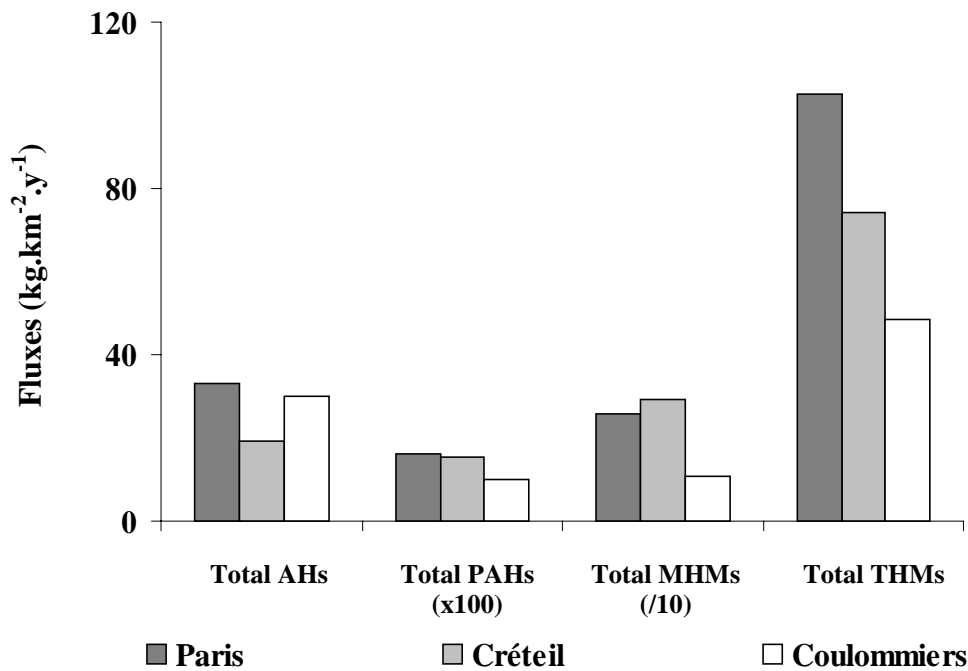


Figure 2. Annual atmospheric deposition fluxes ($\text{kg}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$) of total AHs, total PAHs, total MHMs and total THMs measured at Paris, Créteil and Coulommiers

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

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

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

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

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

III.1.2 Seasonal variability

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

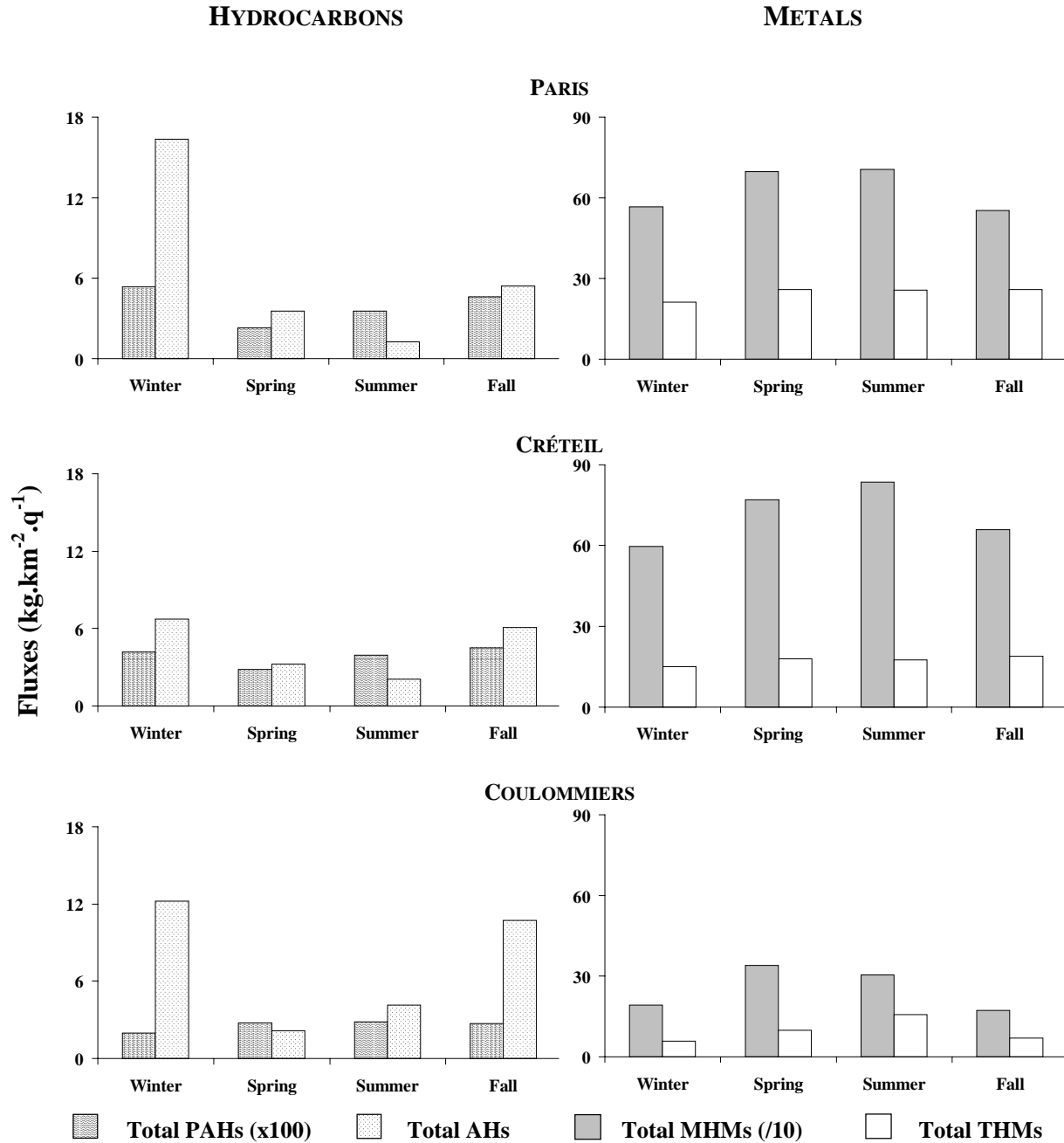


Figure 3. Quarterly atmospheric deposition fluxes ($\text{kg.km}^{-2}.\text{q}^{-1}$) of total AHs, total PAHs, total MHMs and total THMs measured at Paris, Créteil and Coulommiers

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

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

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

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

III.2 Pollutant fingerprints

III.2.1 Hydrocarbon fingerprint variability

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

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

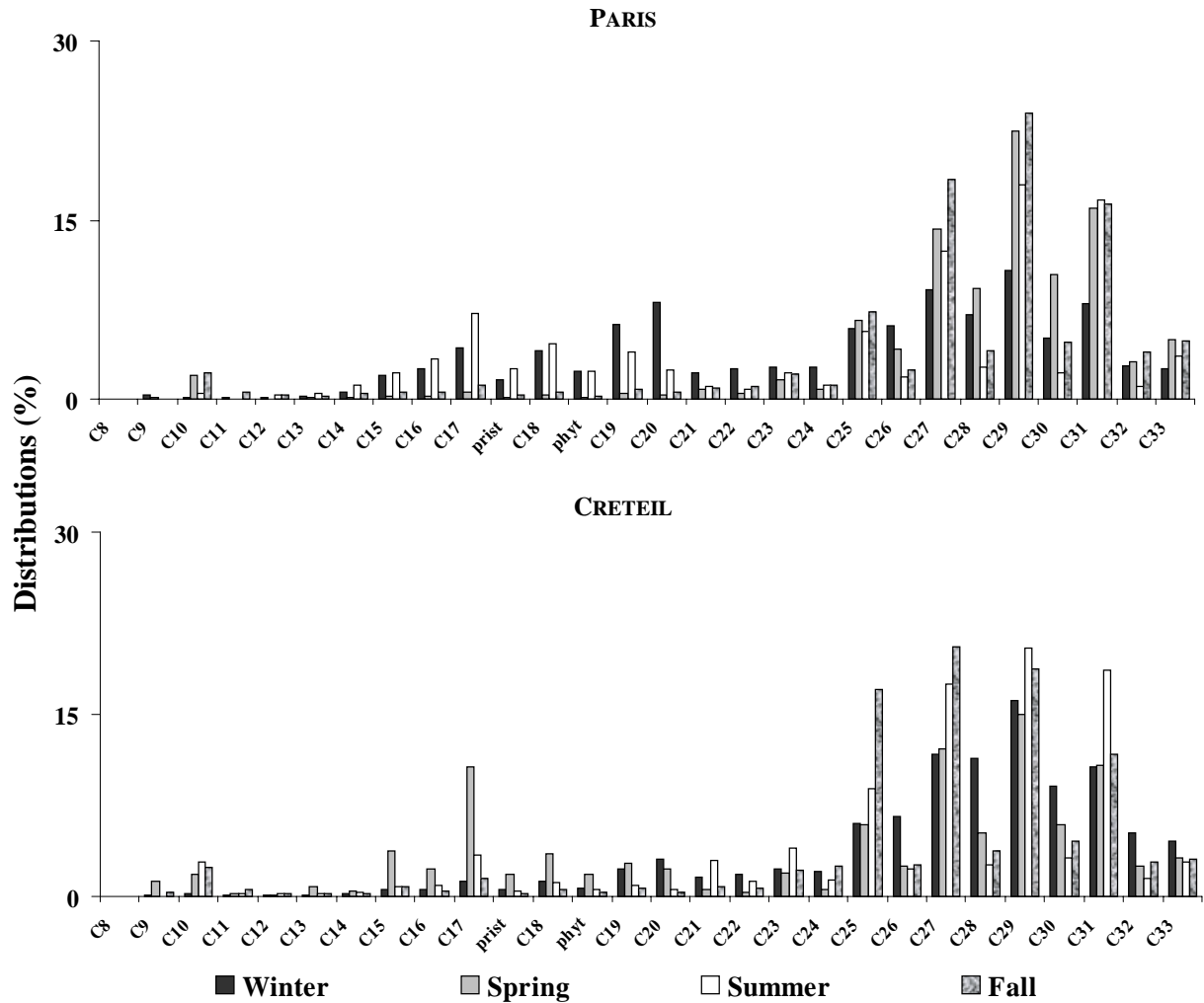


Figure 4. *N*-alkane distributions in particulate atmospheric depositions collected at Paris, Créteil and Coulommiers during each season

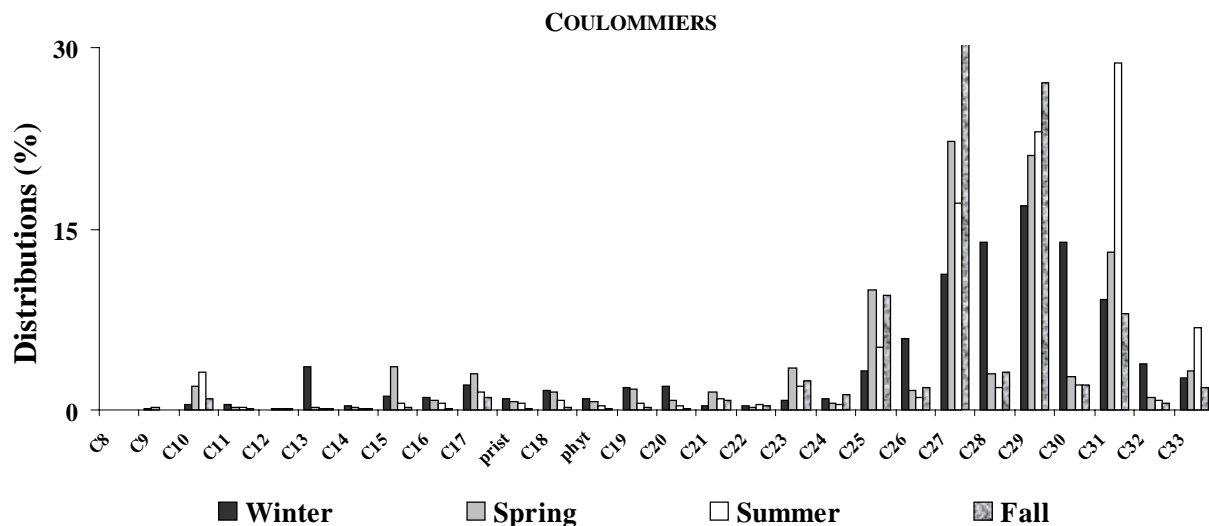


Figure 4 (continued)

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

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

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

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

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

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

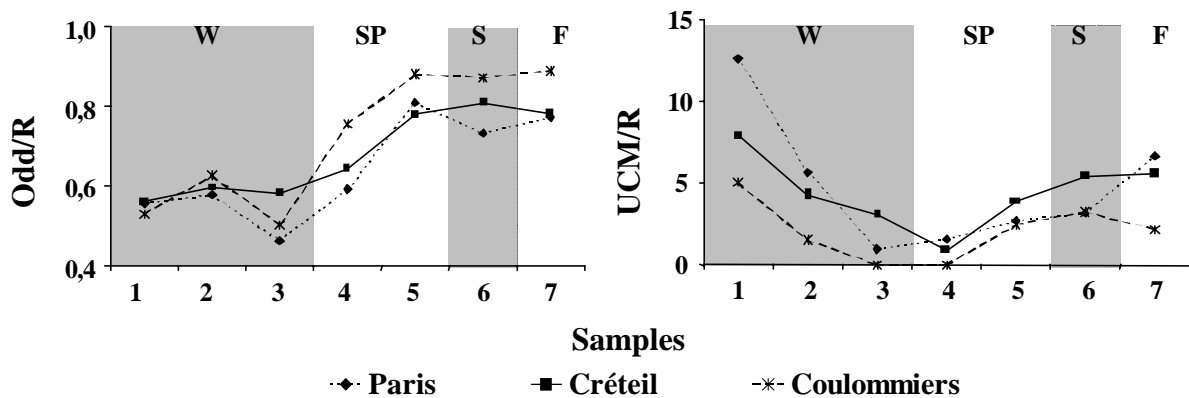
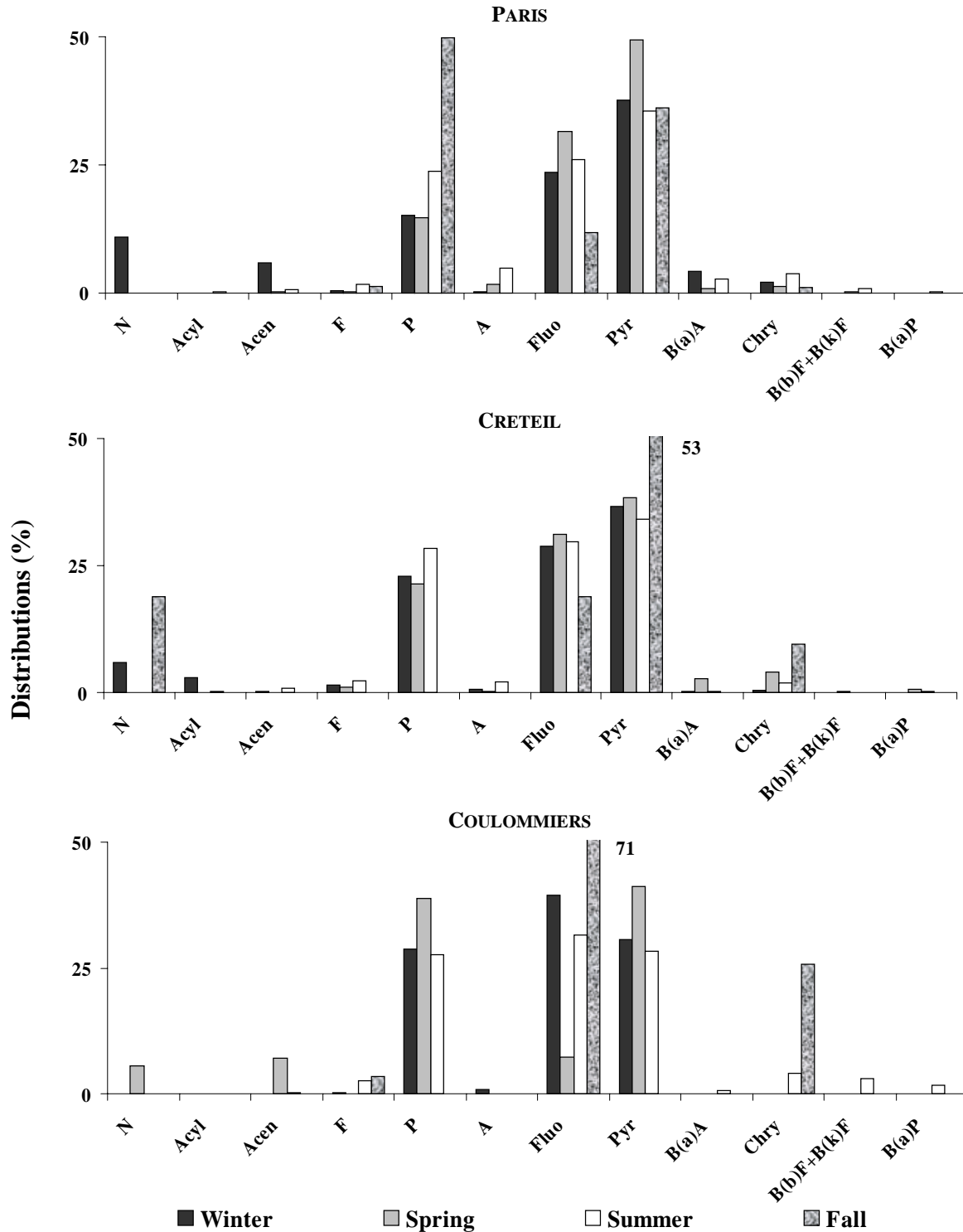


Figure 5. Temporal variation of odd/R and UCM/R ratios (see text for ratio definition) at Paris, Créteil and Coulommiers sites from December 2001 to October 2002. The number of sampling periods during each season depends on the rainfall amount of the considered seasons, which are presented by different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

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

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



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

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

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

III.2.2 Metals fingerprint variability

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

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

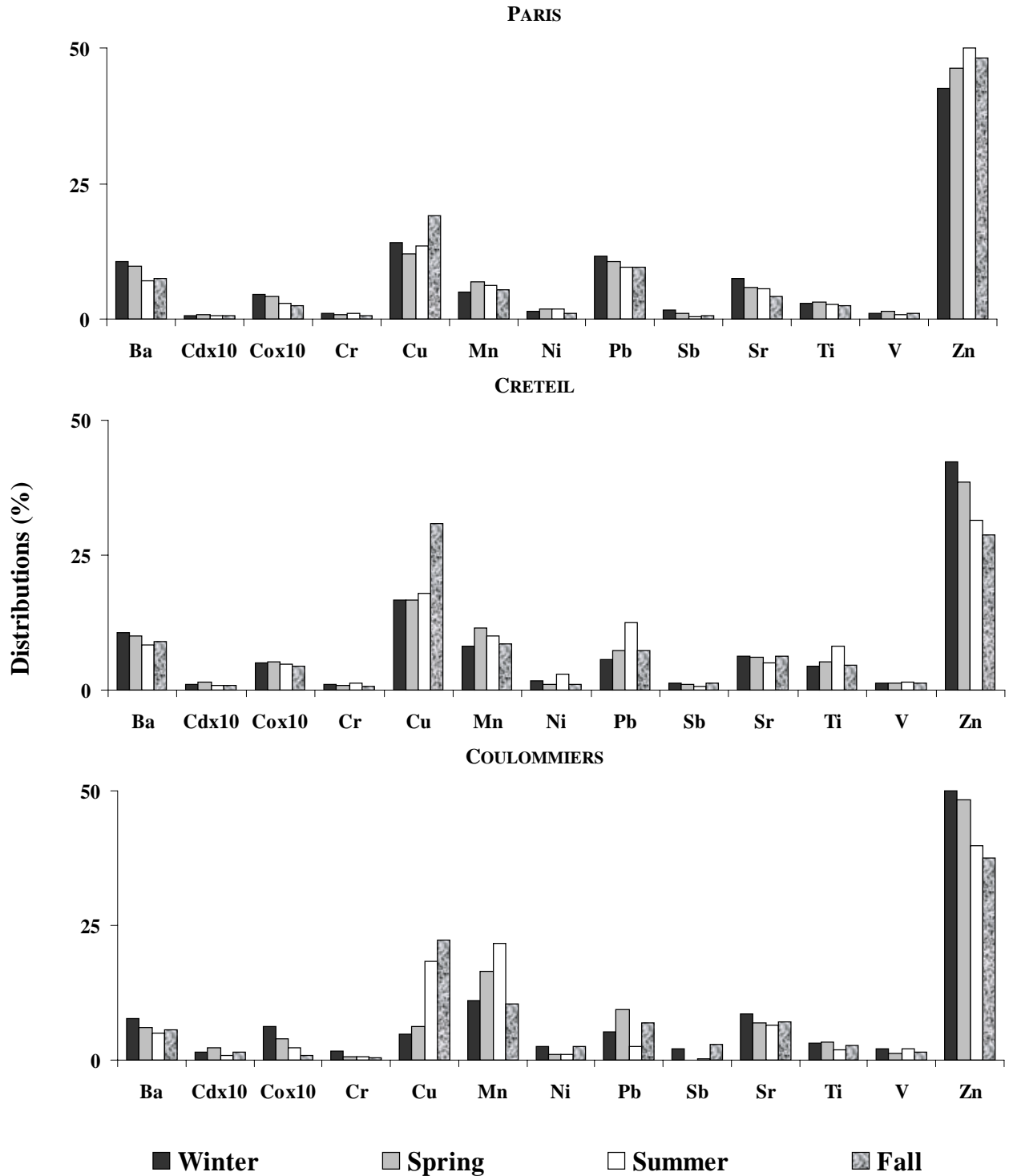


Figure 7. Trace heavy metal distributions in bulk deposition collected at Paris, Créteil and Coulommiers during each season

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

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

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

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

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

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

IV CONCLUSION

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

ACKNOWLEDGEMENTS

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

V REFERENCES

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

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

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

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

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

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

III. ETUDE DU RUISSELLEMENT DE TOITURES

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

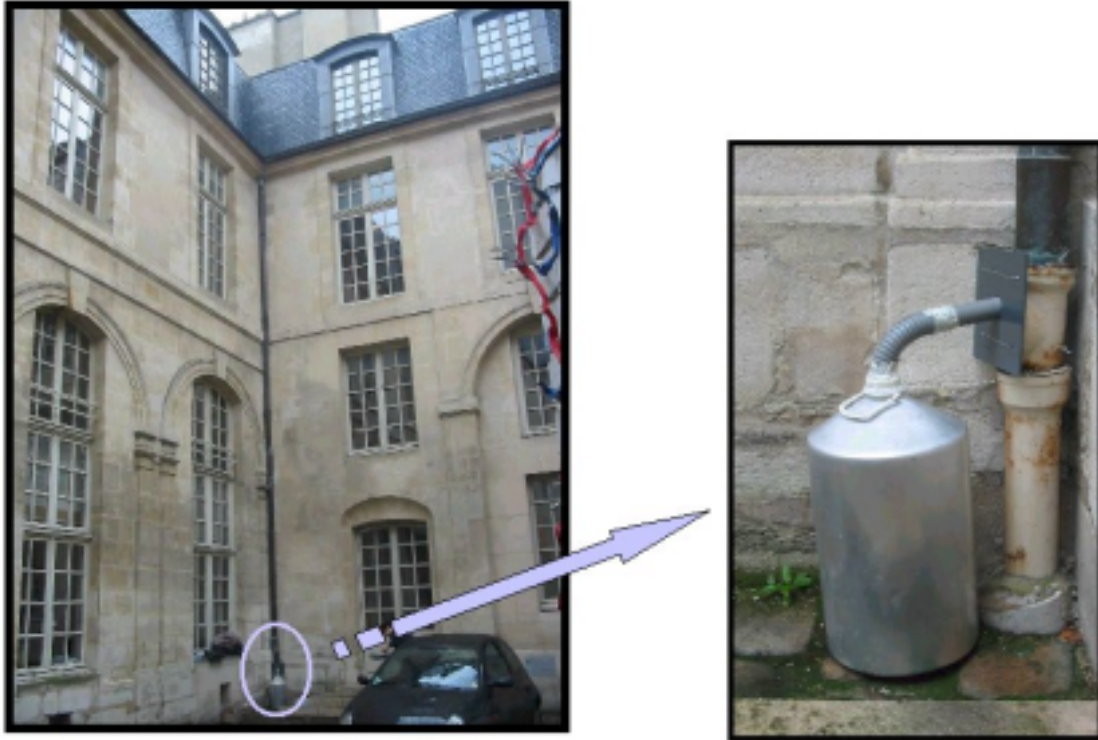


Figure 3 : système de piquage des eaux de ruissellement de toitures

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

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

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

HYDROCARBONS AND METALS IN ATMOSPHERIC DEPOSITIONS: COMPARISON WITH ROOF RUNOFF

(WATER, AIR AND SOIL POLLUTION, SUBMITTED)

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

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

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

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

Abstract

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

Keywords

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

I INTRODUCTION

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

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

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

II EXPERIMENTAL PROCEDURES

II.1 Sites and sampling procedures

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

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

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

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

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

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

II.2 Analysis procedures

II.2.1 Hydrocarbon analysis

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

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

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

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

II.2.2 Metal analysis

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

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

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

III RESULTS AND DISCUSSION

III.1 Atmospheric depositions

III.1.1 Pollutant fluxes

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

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

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

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

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

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

III.1.2 Hydrocarbon fingerprints

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

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

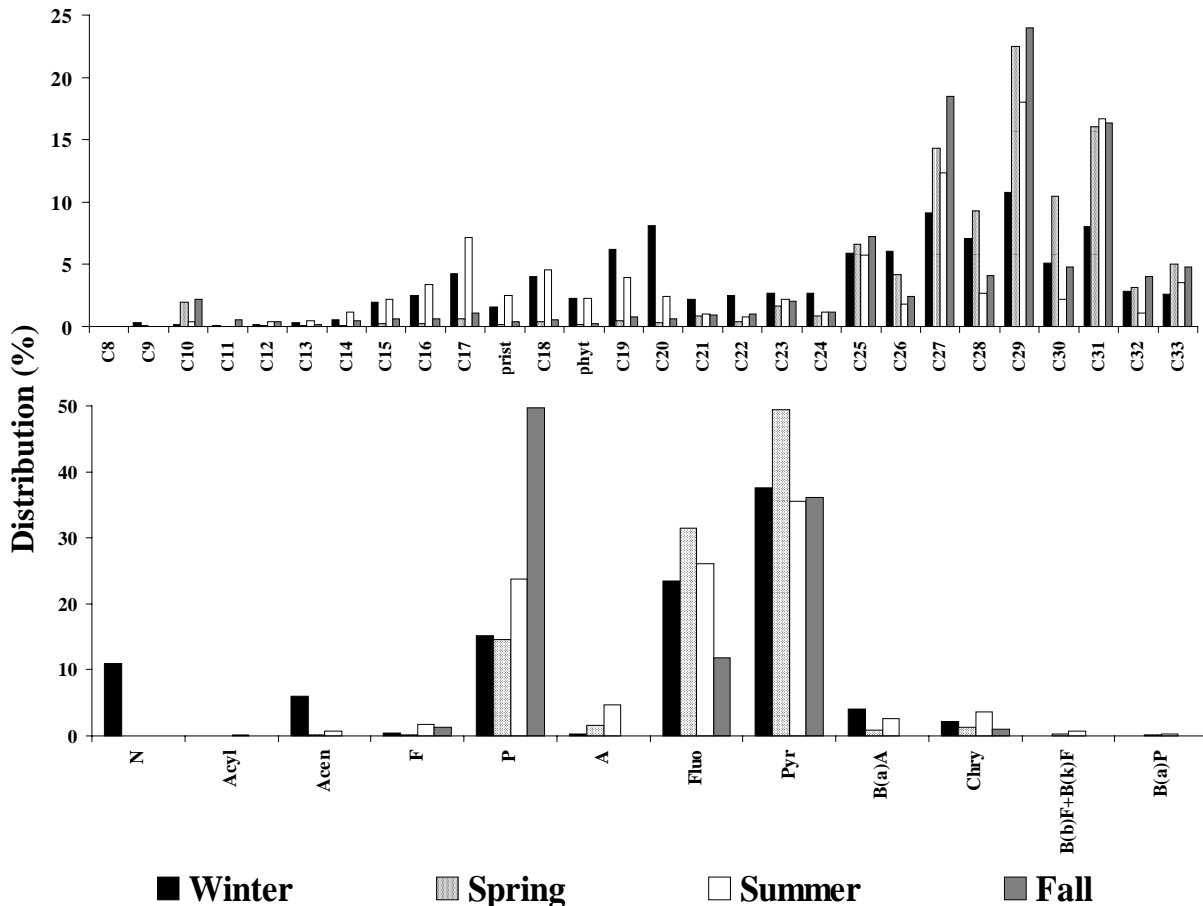


Figure 1 : N-alkane and PAH distributions in particulate atmospheric depositions collected at Paris during each season

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

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

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

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

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

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

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

III.2 Roof runoff

III.2.1 Flux calculation mode

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

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

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

III.2.2 Hydrocarbon fluxes

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

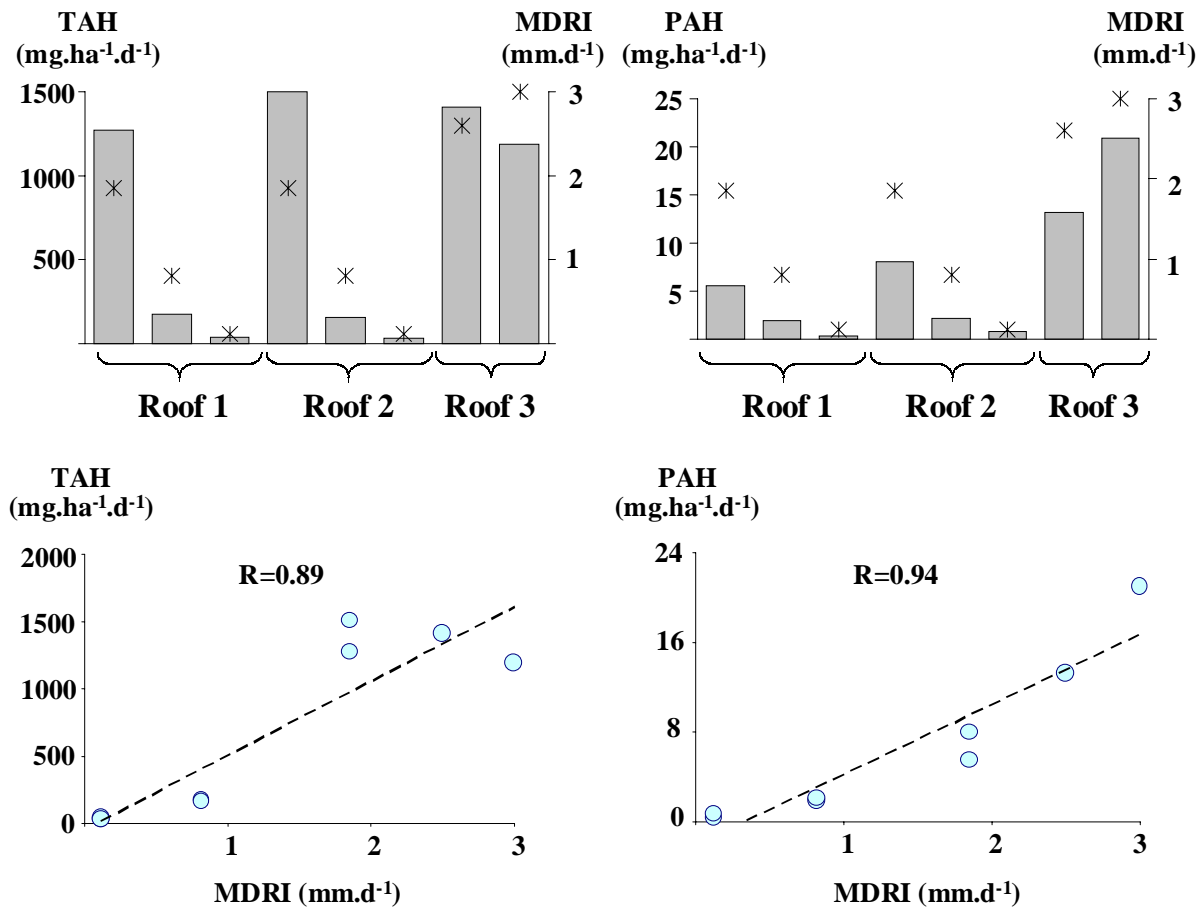


Figure 2 : TAH and PAH fluxes ($\text{mg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) entering the combined sewer by way of roof runoff and correlation between hydrocarbon fluxes and MDRI ($\text{mm}\cdot\text{d}^{-1}$)

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

III.2.3 Metal fluxes

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

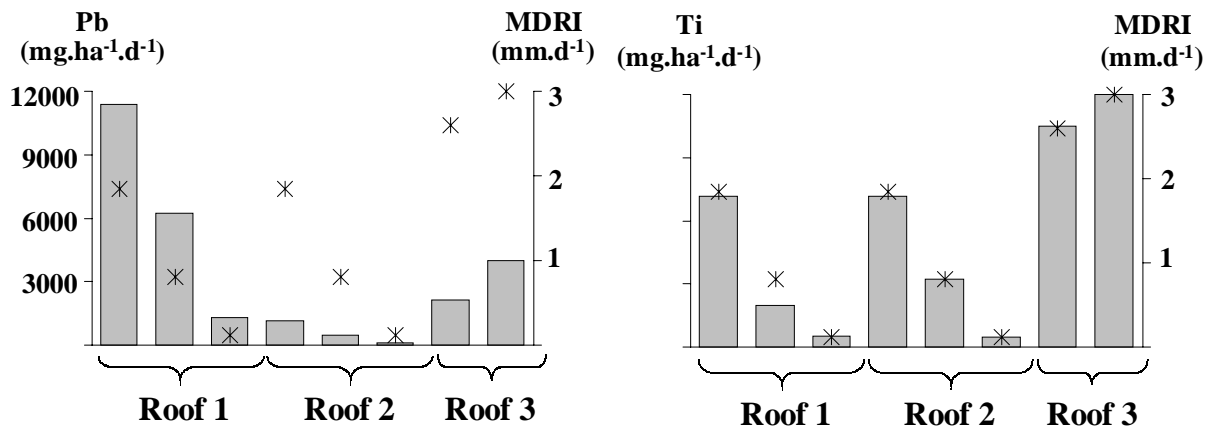


Figure 3 : Pb, Ti, V and Mg fluxes ($\text{mg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) entering the combined sewer by way of roof runoff

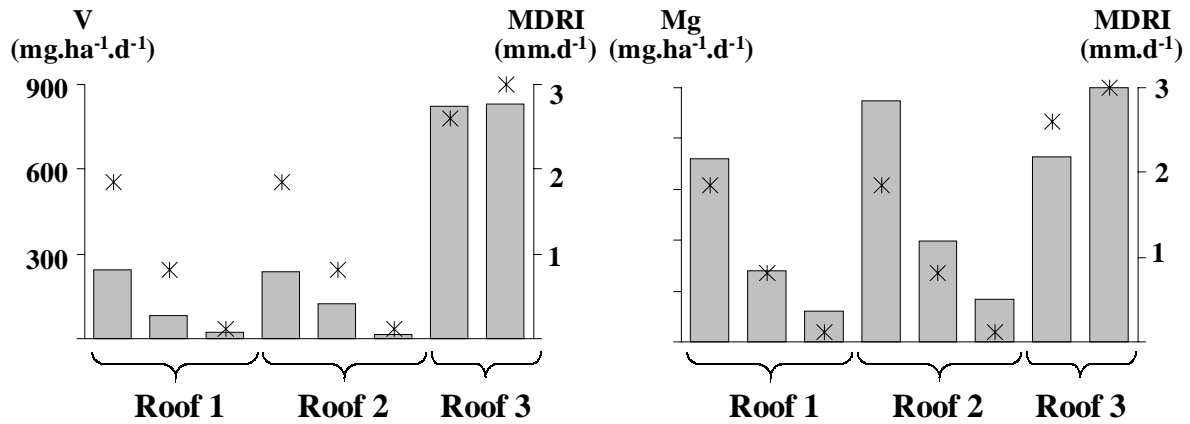


Figure 3 (continued)

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

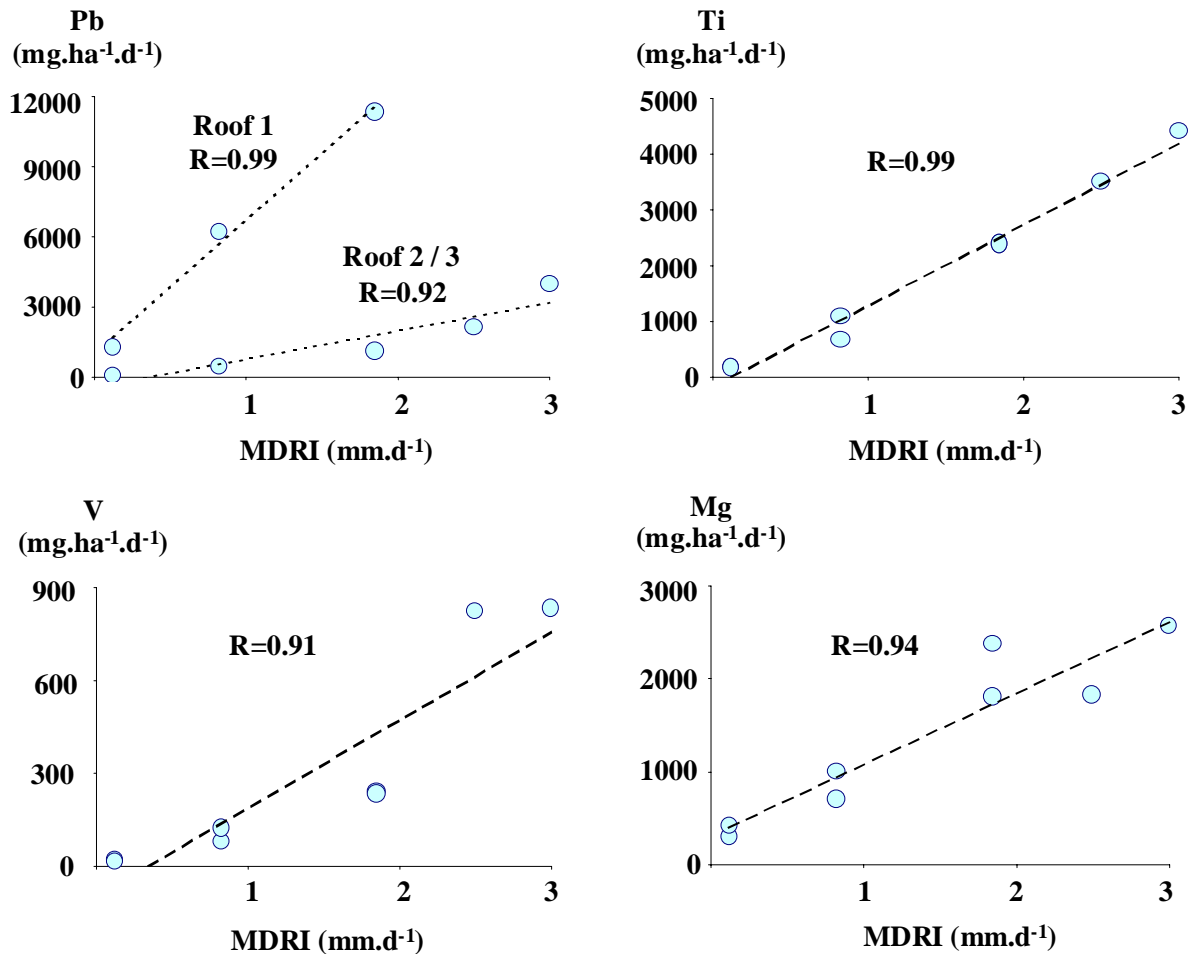


Figure 4 : correlation between V, Pb, Ti and Mg fluxes ($\text{mg.ha}^{-1}.\text{d}^{-1}$) and MDRI (mm.d^{-1})

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

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

III.3 Comparison between atmospheric deposition and roof runoff pollution

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

III.3.1 Case of hydrocarbons

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

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

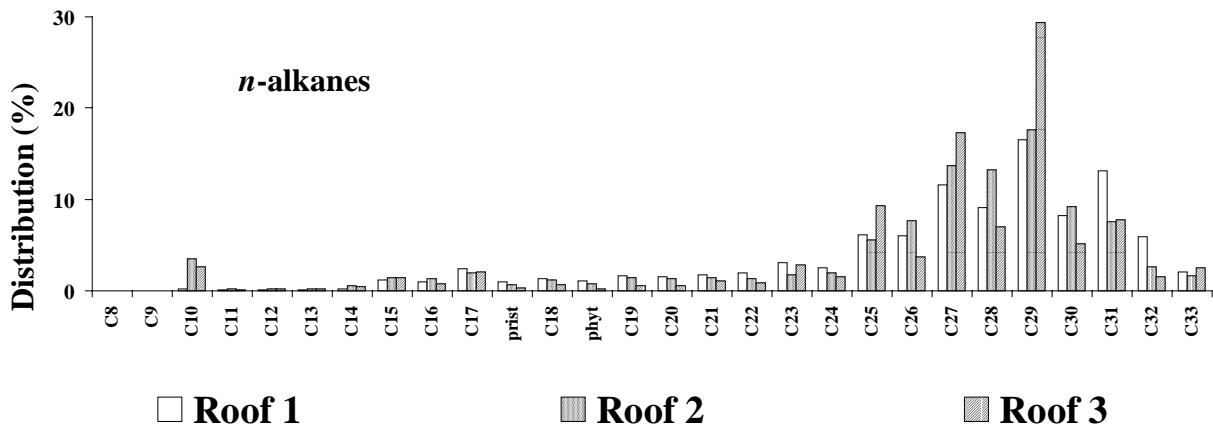


Figure 5 : *n*-alkane and PAH distributions in particulate roof runoff collected on the 3 experimental roofs

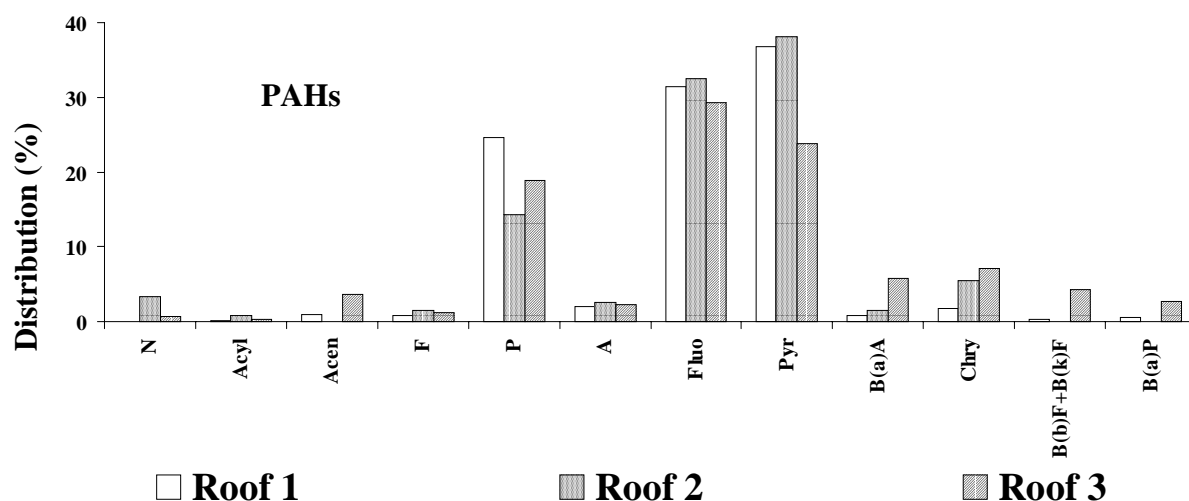


Figure 5 (continued)

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

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

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

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

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

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

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

III.3.2 Case of metals

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

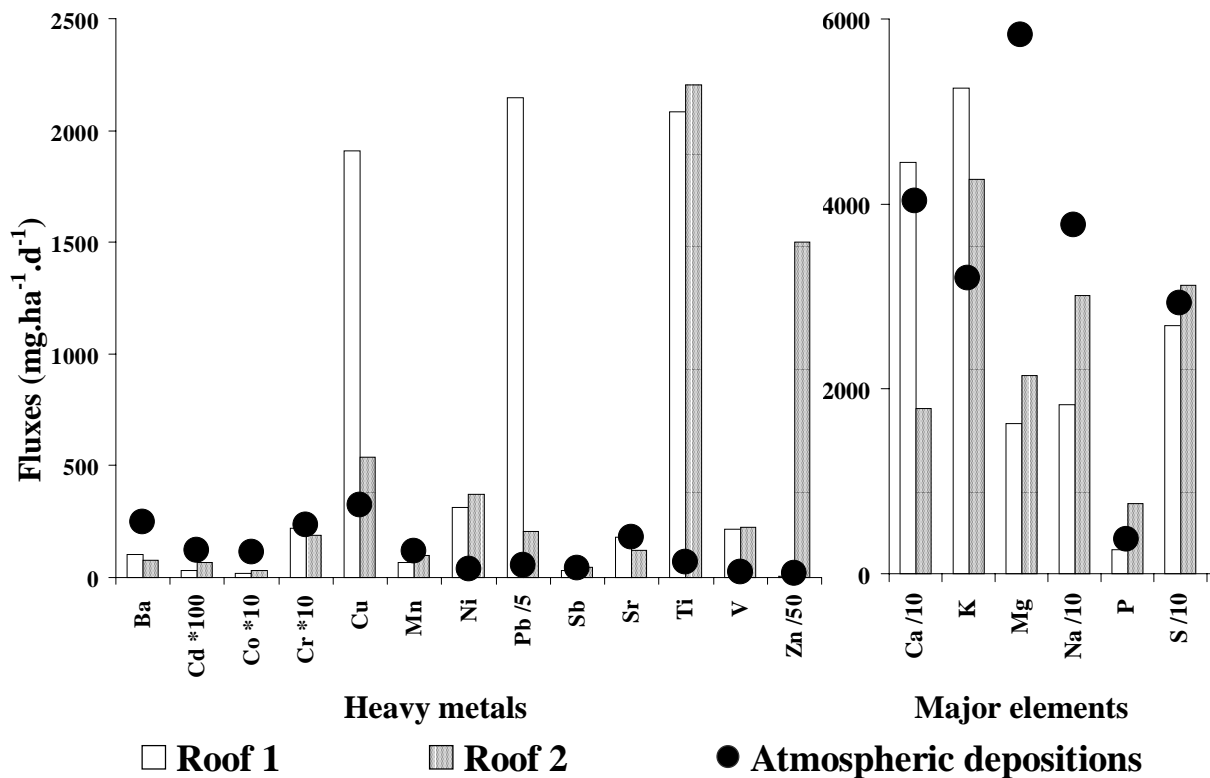


Figure 6 : comparison between roof runoff and winter atmospheric deposition fluxes of HMs (mg.ha⁻¹.d⁻¹) and MEs (mg.ha⁻¹.d⁻¹)

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

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

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

IV CONCLUSION

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

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

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

V REFERENCES

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

IV. ETUDE DU RUISSELLEMENT DE CHAUSSEES

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

IV.1. Etude des sédiments de stations de relevage

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

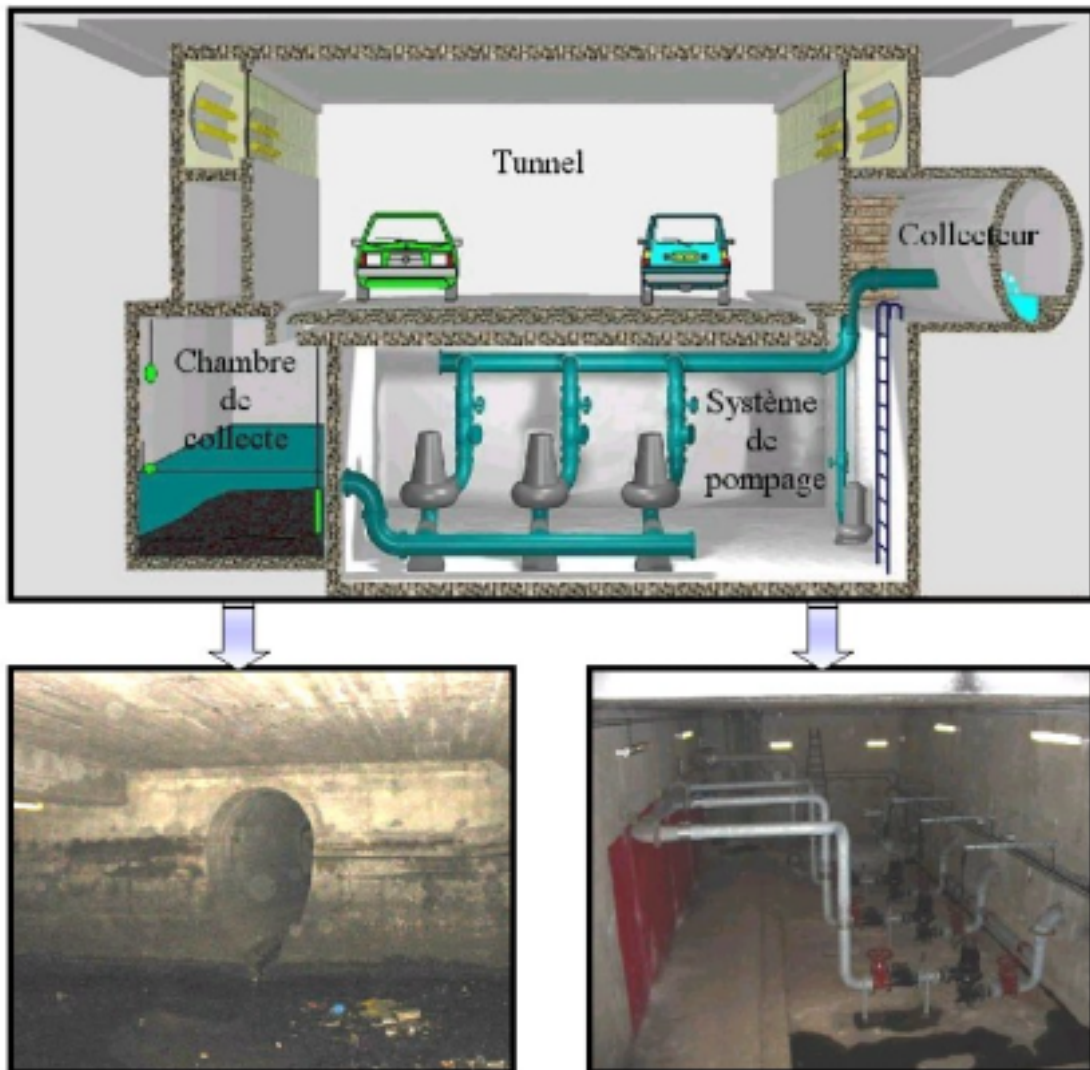


Figure 4 : schéma d'une station de relevage

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

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

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

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

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

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

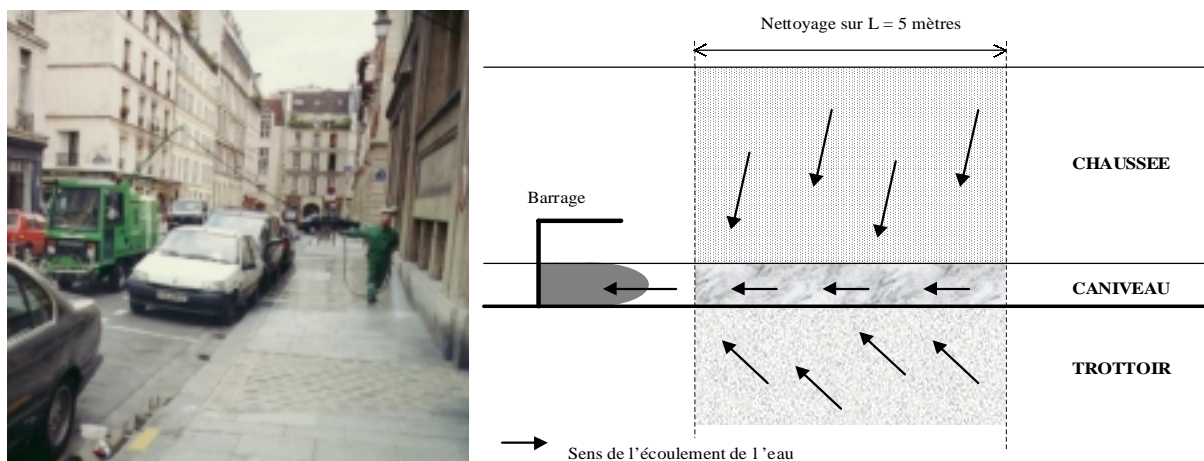


Figure 5 : (a) lavage au jet d'eau sous pression effectué sur la voirie du bassin versant du Marais à Paris et (b) schéma de principe du nettoyage des rues au jet

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

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

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

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

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

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

(LA HOUILLE BLANCHE, SOUS PRESSE)

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

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

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

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

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

Résumé

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

I INTRODUCTION

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

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

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

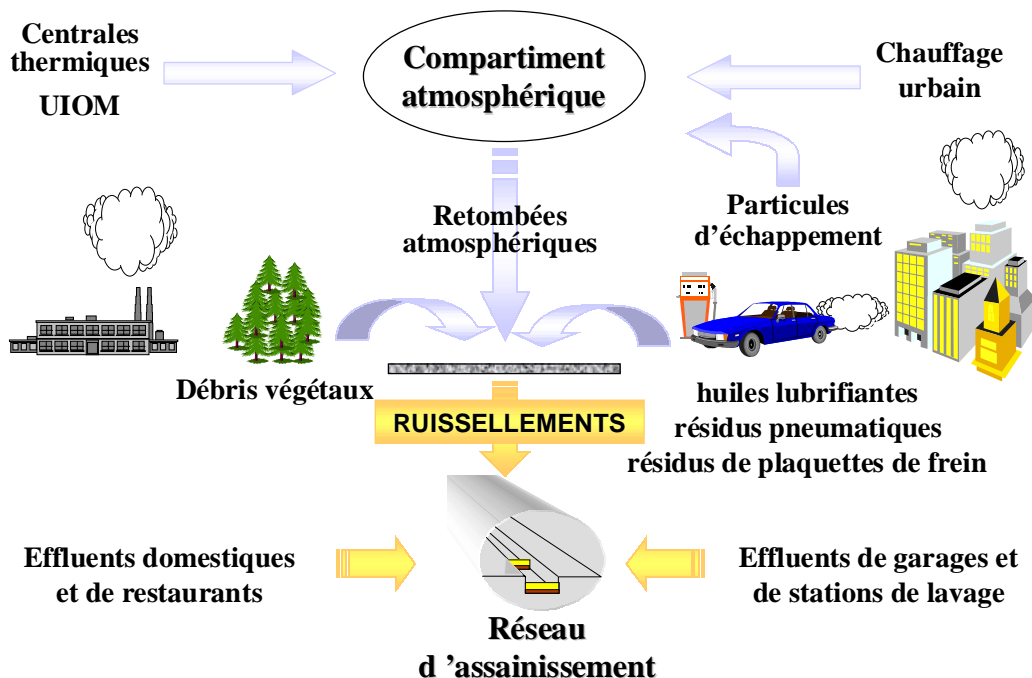


Figure 1 : transfert des micropolluants en milieu urbain

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

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

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

II MATERIEL ET METHODE

II.1 Sites et procédures d'échantillonnage

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

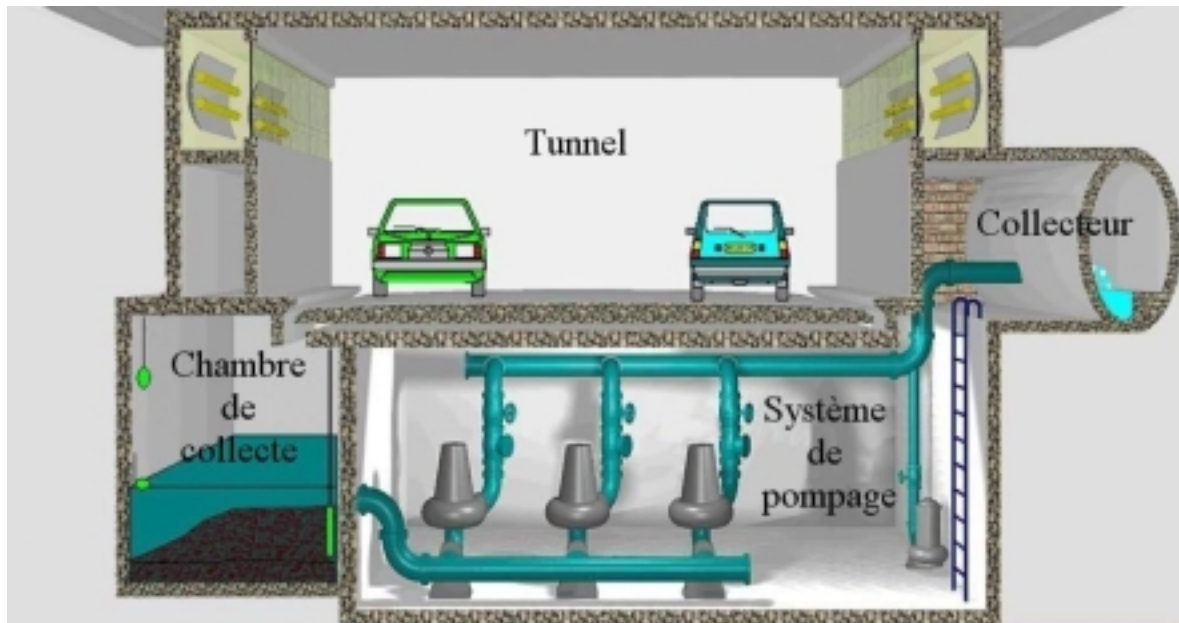


Figure 2 : schéma de fonctionnement d'une station de relevage

Les eaux de ruissellement sont récupérées par gravité dans la chambre de collecte. Le fonctionnement du système de pompage, assurant l'injection des eaux ruisselées dans les collecteurs du réseau, est asservi à la hauteur d'eau présente dans la chambre de collecte. Les pompes se déclenchent lorsque le niveau d'eau atteint un capteur situé à quelques mètres de hauteur et s'arrêtent lorsque le capteur situé à quelques dizaines de centimètres du sol dépasse le niveau d'eau. Dans les SR, les chambres de collecte agissent comme de véritables pièges à sédiments. Les conditions hydrauliques – faible débit induit par le volume important des chambres (volume médian de 80 m^3) – sont, en effet, favorables à la décantation d'une grande partie des particules présentes dans les eaux de ruissellement. La comparaison entre les flux entrant de matière en suspension (MES) – calculés en se basant sur des travaux antérieurs qui ont montré que la charge en MES des ruissellements de chaussées parisiennes était de 1.3 g.l^{-1}

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

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

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

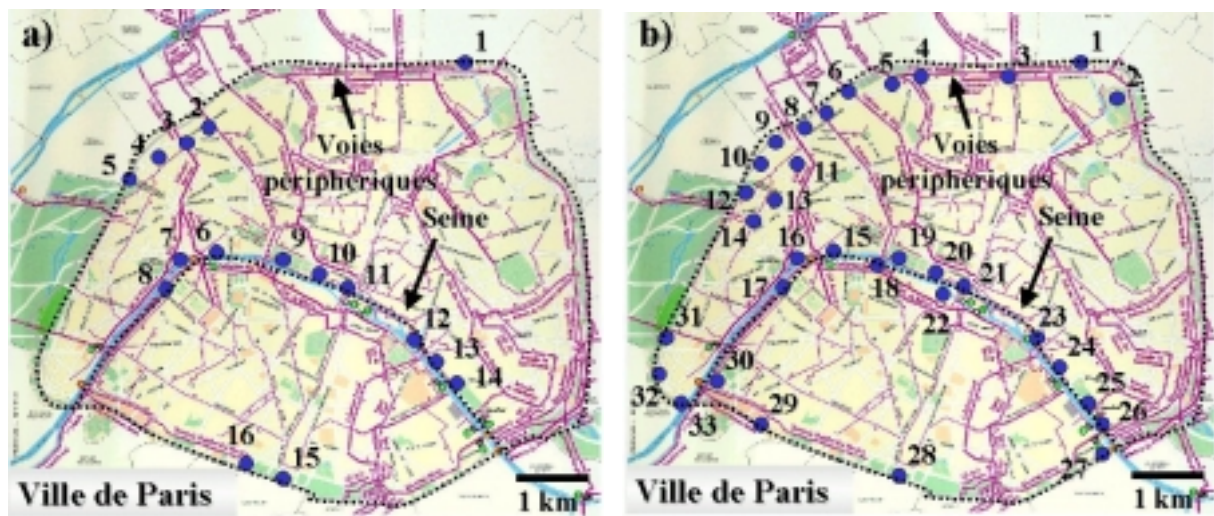


Figure 3 : localisation des stations de relevage utilisées pour l'étude de la pollution organique (a) et métallique (b)

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

II.2 Procédures analytiques

II.2.1 Mesure des paramètres physico-chimiques

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

II.2.2 Analyse des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques

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

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

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

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

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

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

II.2.3 Analyse des métaux lourds

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

III RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Caractéristiques des sédiments de station de relevage

III.1.1 Nature physico-chimique

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

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

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

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

III.1.2 Teneurs en hydrocarbures

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

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

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

III.1.3 Teneurs en métaux lourds

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

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

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

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

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

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

III.2.1 Hydrocarbures aliphatiques

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

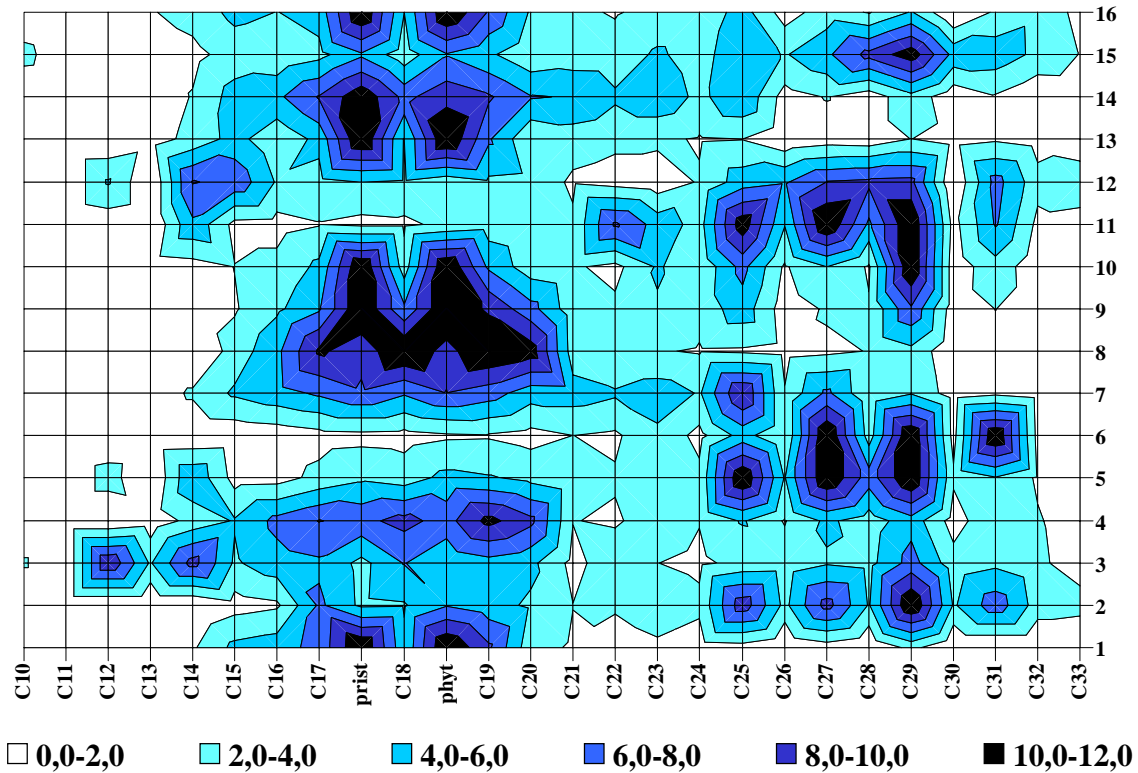


Figure 4 : distribution (%) des hydrocarbures aliphatiques dans les sédiments de 16 SR

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

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

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

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

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

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

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

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

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

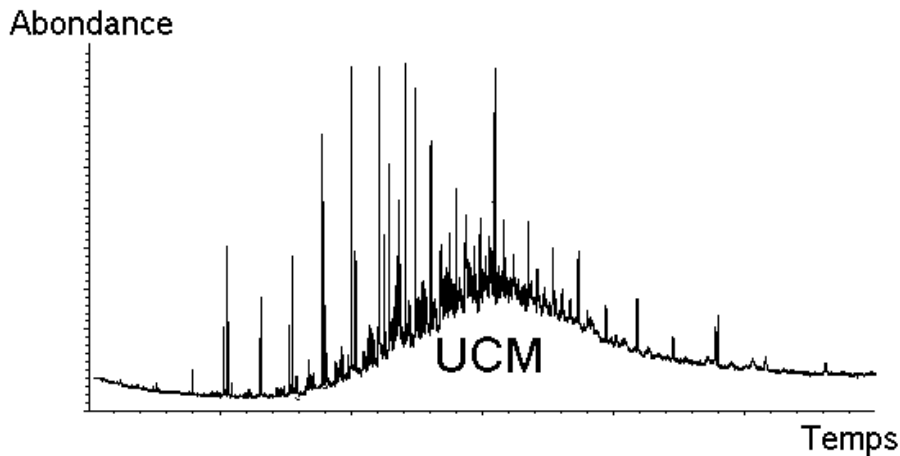


Figure 5 : chromatogramme présentant un UCM

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

III.2.2 Hydrocarbures aromatiques

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

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

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

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

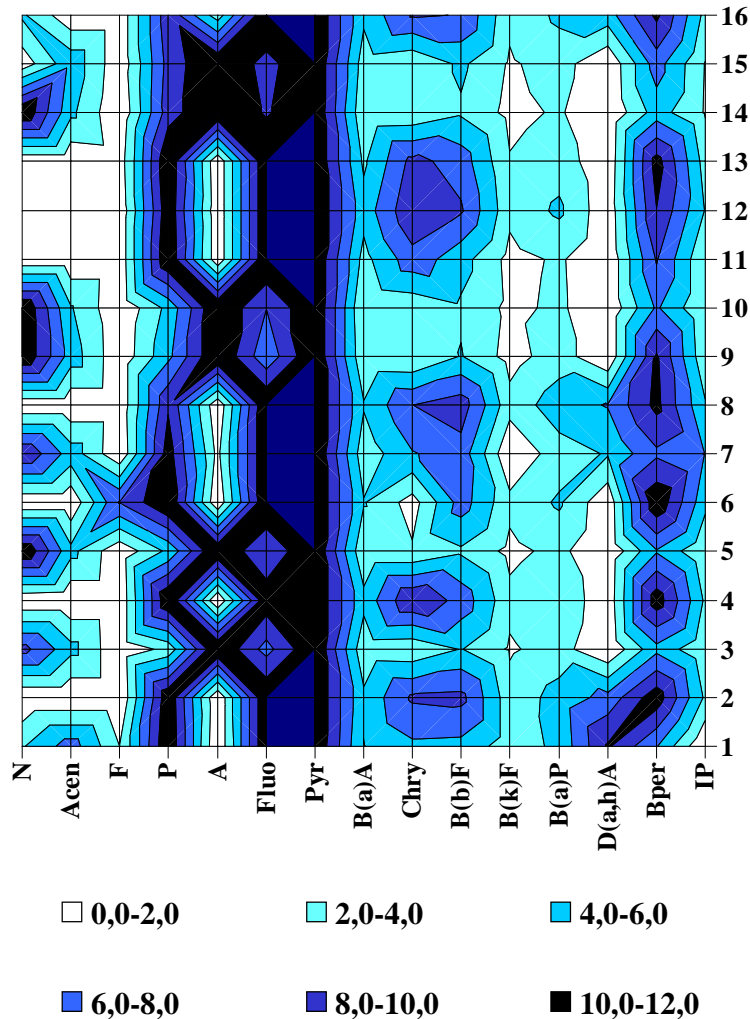


Figure 6 : distribution (%) des HAP dans les sédiments de 16 SR

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

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

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

IV CONCLUSION

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

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

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

V REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- GONZALEZ A., MOILLERON R., CHEBBO G. et THEVENOT D.R. (2000). "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" experimental catchment in Paris centre". *Polycyclic Aromatic Compound Journal* 20, 1-19.
- GOUGH M.A. et ROWLAND S. (1990). "Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum". *Letters to Nature* 344, 648-650.
- KHALILI N.R. (1995). "PAH fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions". *Atmospheric Environment* 29, 533-542.
- KREIN A. et SCHORER M. (2000). "Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments" *Water, Air and Soil Pollution* 52, 1-21.
- MOILLERON R., GONZALEZ A., CHEBBO G. et THEVENOT D.R. (2002). "Determination of aliphatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" experimental catchment in Paris centre". *Water Research* 36, 1275-1285.
- MOREDA J.M., ARRANZ A., FDEZ DE BETONO S., CID A. et ARRANZ J.F. (1998). "Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in a sewage sludge". *The Science of the Total Environment* 220, 33-43.
- MULLER M. (2002). "Identification et caractérisation des apports d'hydrocarbures au réseau d'assainissement de la ville de Paris". DEA Sciences et Techniques de l'Environnement, Université de Paris XII. 58 p.
- SHARMA M., McBEAN E.A. et MARSALEK J. (1997). "Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in street and creek sediments". *Water Quality Research* 32, 23-35.
- SIMONEIT B.R.T. (1989). "Organic matter of the troposphere - V: Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations". *Journal of Atmospheric Chemistry* 8, 251-275.
- SOCLO H.H., GARRIGUES P. et EWALD M. (2000). "Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas". *Marine Pollution Bulletin* 40, 387-396.
- Sternbeck J., Sjödin A. et Andréasson K. (2002). "Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies". *Atmospheric Environment* 36, 4735-4744.
- WANG Z., FINGAS M., LANDRIAULT M., SIGOUIN L., FENG Y. et MULLIN J. (1997). "Using systematic and comparative analytical data to identify the source of an unknown oil on contaminated birds". *Journal of Chromatography* 775, 251-265.
- WANG Z., FINGAS M. et PAGE D.S. (1999). "Oil spill identification". *Journal of Chromatography* 843, 369-411.
- WECKWERTH G. (2001). "Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany)". *Atmospheric Environment* 35, 5525-5536.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I INTRODUCTION

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

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

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

II MATERIEL ET METHODE

II.1 Sites

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

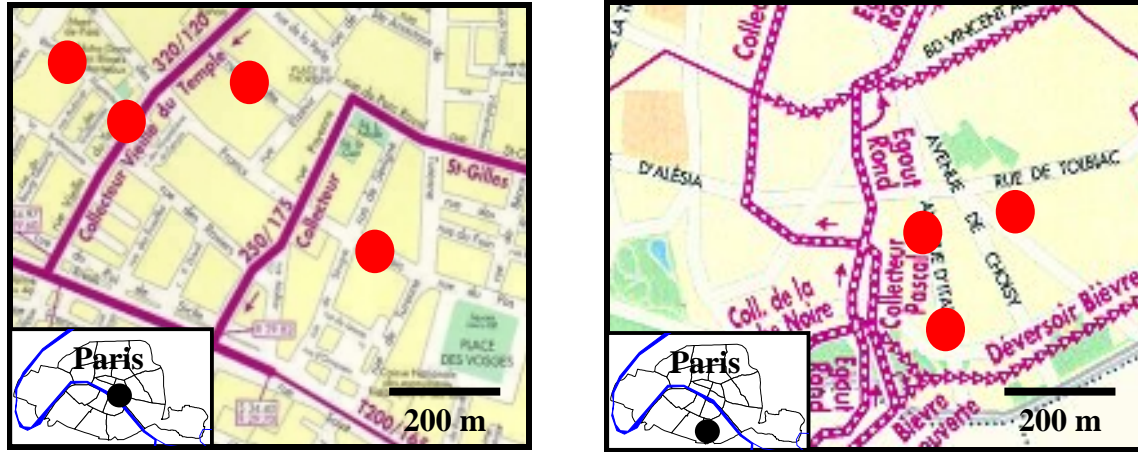


Figure 1 : localisation des sites d'échantillonnage des eaux de lavage de la voirie

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

II.2 Procédures d'échantillonnage

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

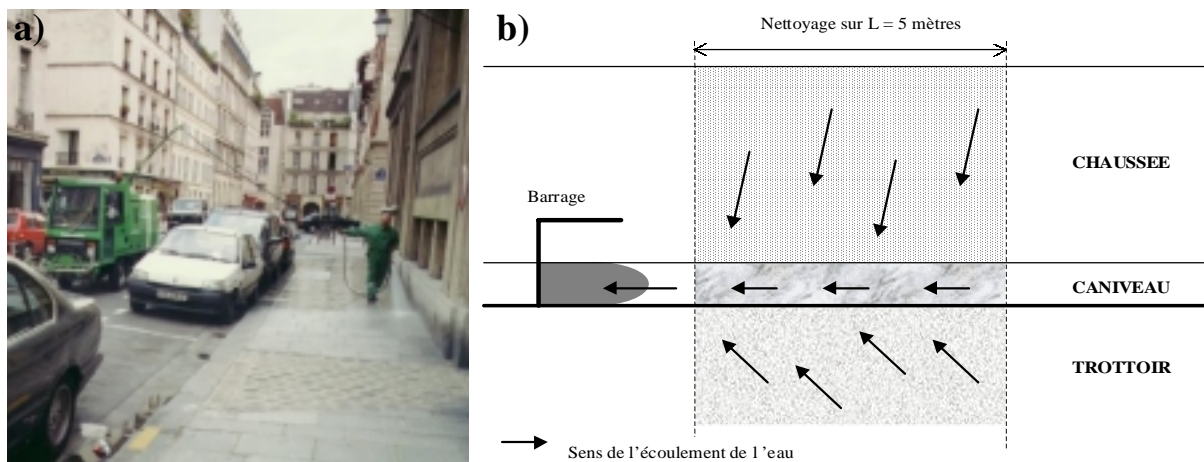


Figure 2 : (a) lavage au jet d'eau sous pression effectué sur la voirie du bassin versant du Marais à Paris et (b) schéma de principe du nettoyage des rues au jet

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

II.3 Procédures analytiques

II.3.1 Analyse des hydrocarbures

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

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

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

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

II.3.2 Analyse des métaux

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

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

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

III RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Teneurs en micropolluants

III.1.1 Cas des hydrocarbures

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

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

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

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

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

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

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

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

III.1.2 Cas des métaux

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

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

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

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

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

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

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

III.2.1 Apport des eaux de lavage de la voirie

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

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

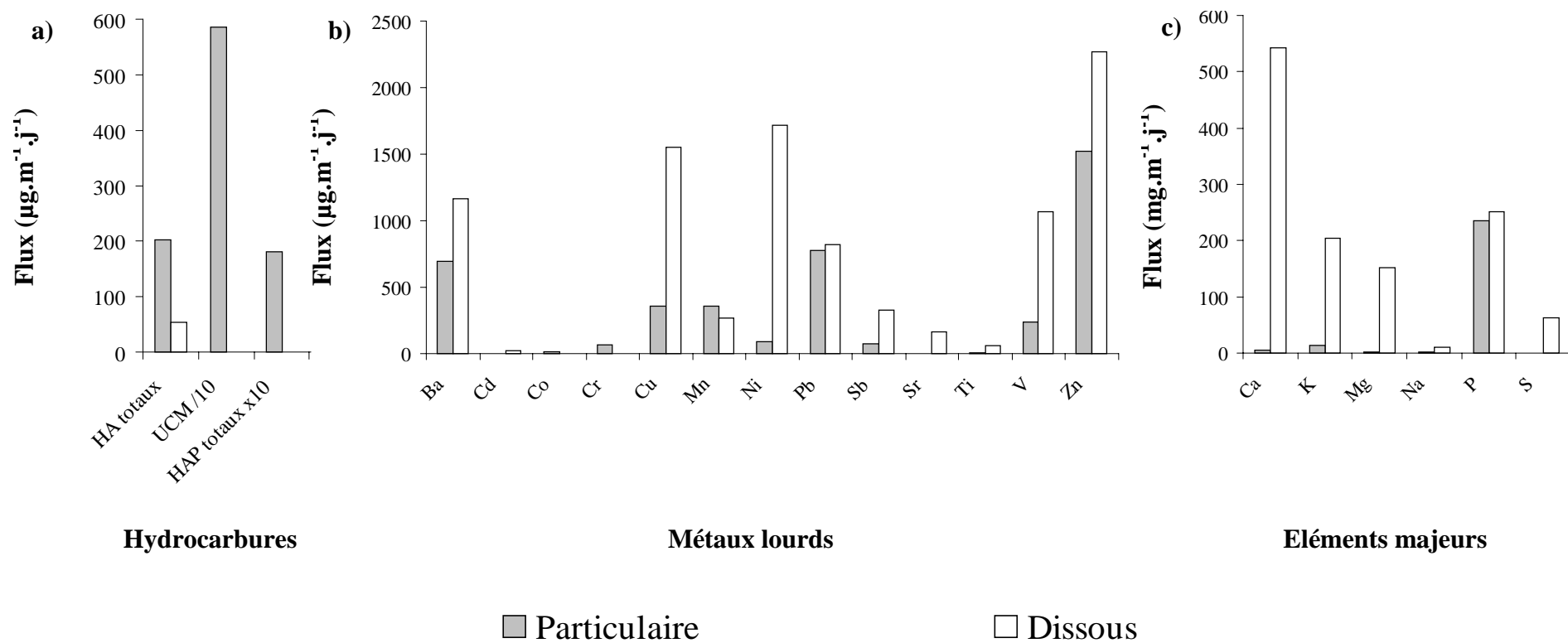
	d10	d50	d90
Volume d'eau ($\text{l.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$)	9,5	13,8	34,9
MES ($\text{g.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$)	0,8	1,6	3,1

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

III.3 Etude des « signatures » hydrocarbures

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

III.3.1 Hydrocarbures aliphatiques

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

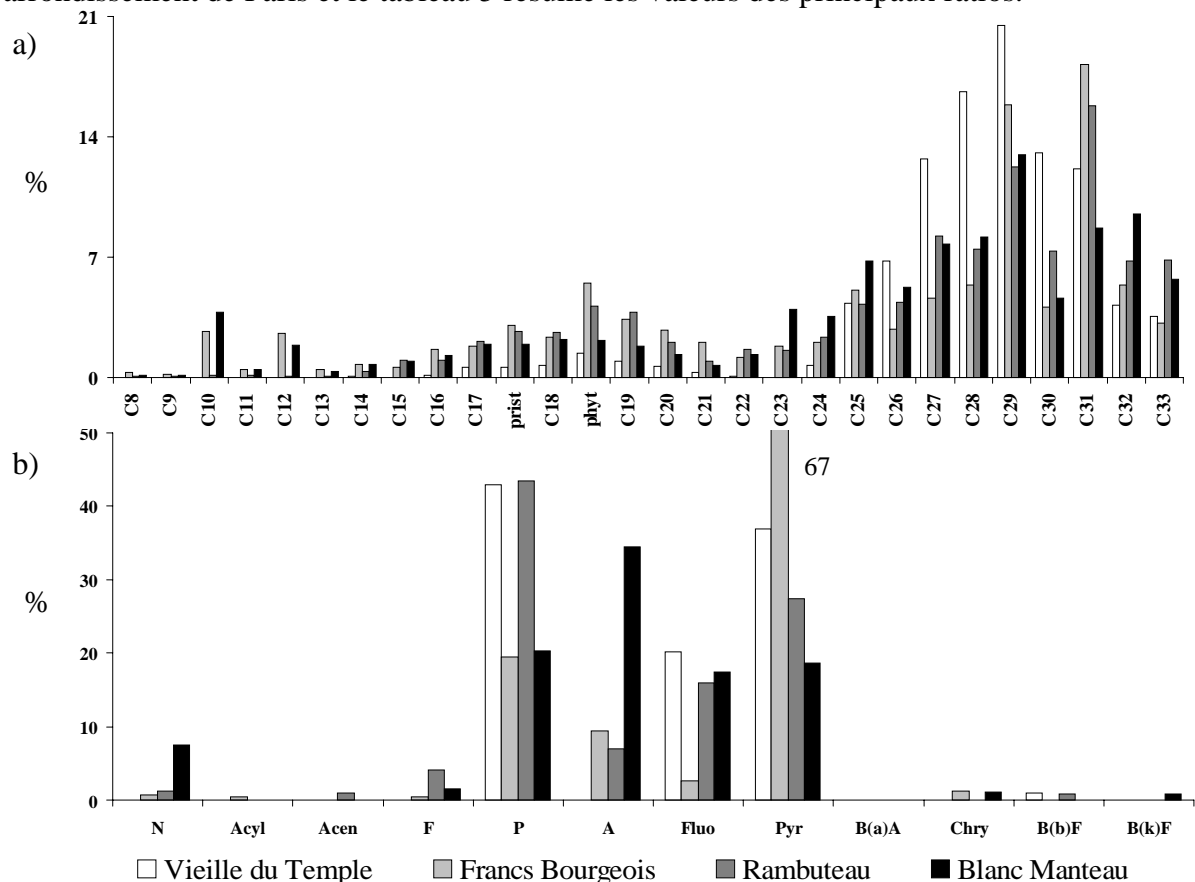


Figure 4 : distributions en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques observées dans les MES des eaux de lavage de la voirie : cas du 4^{ème} arrondissement

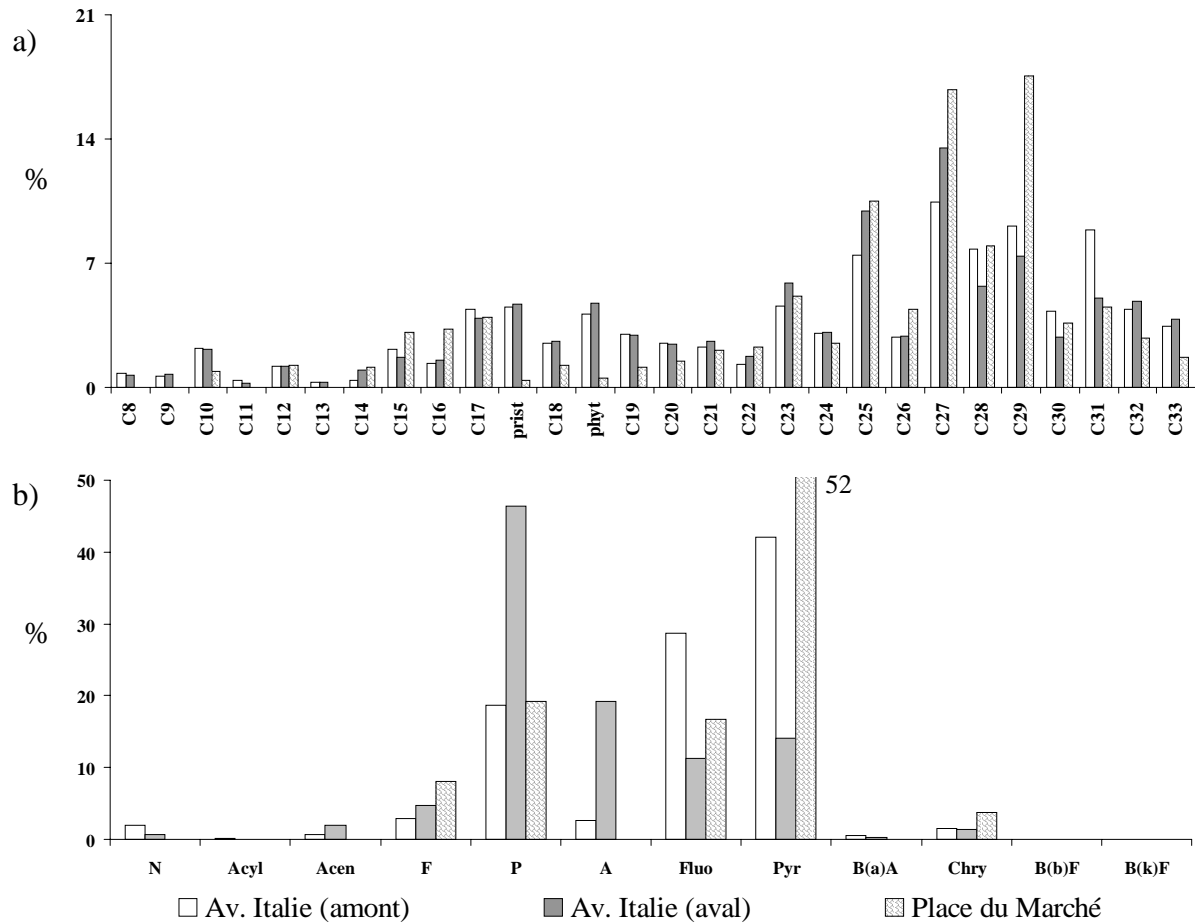


Figure 5 : distributions en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques observées dans les MES des eaux de lavage de la voirie : cas du 13^{ème} arrondissement

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

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

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

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

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

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

III.3.2 Hydrocarbures aromatiques

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

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

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

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

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

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

IV CONCLUSIONS

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

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

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

V RÉFÉRENCES

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

V. ETUDE DES APPORTS DIRECTS

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

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

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

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

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

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

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

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

V.2. RESULTATS ET DISCUSSION

V.2.1. Approche quantitative

V.2.1.1. Teneurs en hydrocarbures

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

MES : matières en suspension

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

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

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

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

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

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

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

V.2.2. Approche qualitative

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

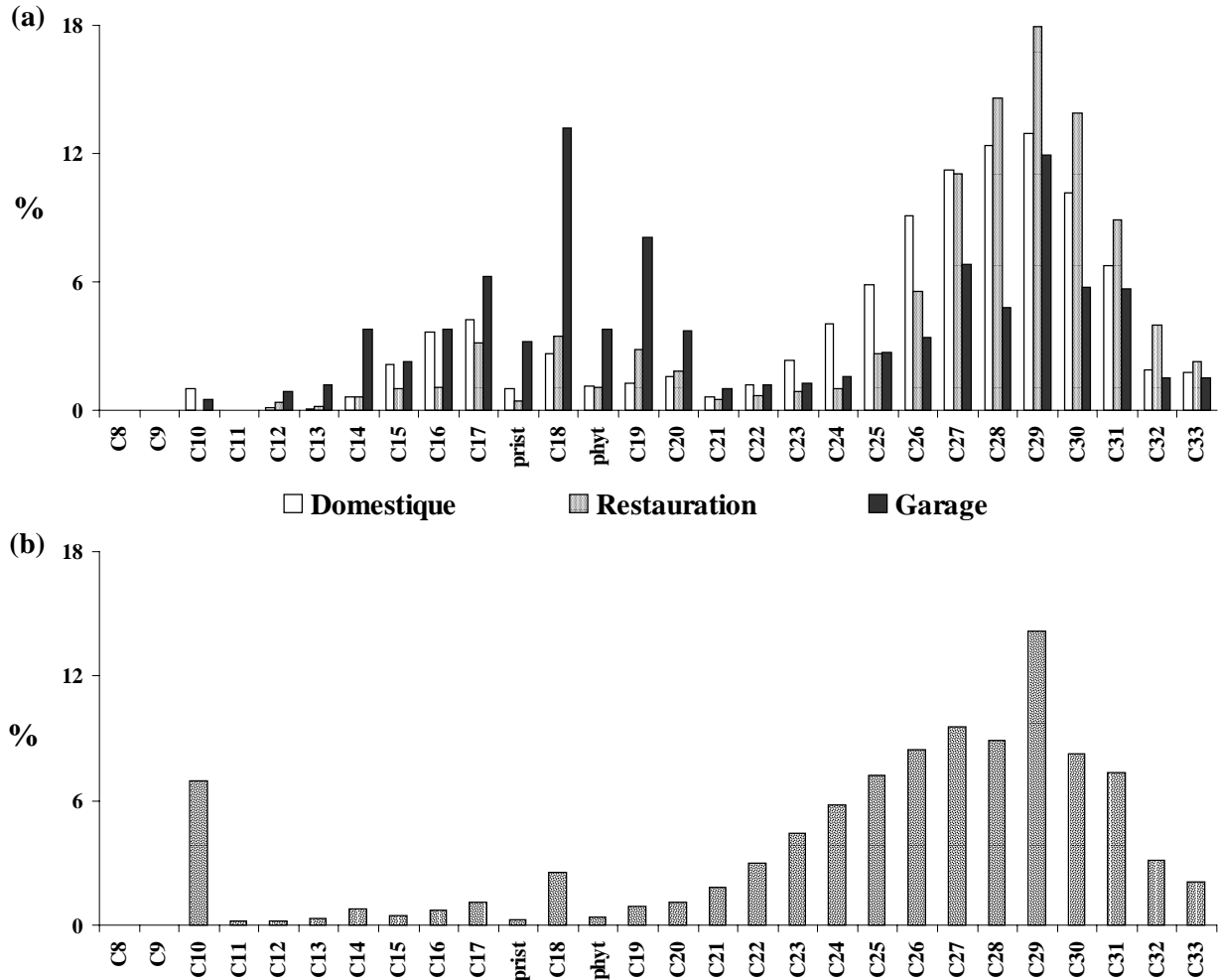


Figure 1 : distributions aliphatiques médianes observées dans les phases particulières (a) des différents types d'effluents et (b) des eaux usées de temps sec prélevées dans le collecteur St Gilles (n = 7) (Rocher *et al.*, 2003)

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

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

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

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

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

V.3. CONCLUSIONS

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

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

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

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

V.4. REFERENCES

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

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

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

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

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

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

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

VI. SYNTHÈSE DES PRINCIPALES CONCLUSIONS

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

➤ Etude du compartiment atmosphérique

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

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

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

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

➤ Etude des ruissellements de toitures

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

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

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

➤ Etude des ruissellements de chaussées

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

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

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

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

➤ Etude des apports directs

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

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

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

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

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

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de recherche, intitulé « Introduction et stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques dans le réseau d'assainissement unitaire parisien », a été effectué au Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement sous la direction de Régis Moilleron et Ghassan Chebbo. Il s'inscrit dans la continuité du programme « Génération et transport de la pollution des rejets urbains par temps de pluie en réseau d'assainissement » (1995-2000).

Ces 3 années de recherche ont amélioré les connaissances sur le stockage des hydrocarbures et des métaux dans le réseau d'assainissement parisien. Les travaux menés à l'échelle d'un bassin versant de petite taille (Le Marais, 4^{ème} arrondissement) ont permis de caractériser les stocks, les distributions et les origines des micropolluants dans les différents dépôts de réseau. Ainsi, il a été montré que la majorité des micropolluants (87-98 %) est stockée dans le dépôt grossier, une faible proportion dans la couche organique (2-13 %) et une part négligeable dans le biofilm (< 1 %). Ces informations nous ont permis de conclure sur la très faible contribution du biofilm à la pollution de temps de pluie. L'étude qualitative de la pollution a apporté des éléments sur l'origine des contaminations et sur la dynamique des dépôts en réseau. Ainsi, les signatures aliphatiques indiquent une pollution d'origine pétrolière dans le dépôt grossier (huiles et graisses automobiles) et une combinaison des apports biologiques (végétaux, résidus alimentaires) et pétroliers dans la couche organique. Les distributions aromatiques soulignent, quant à elles, l'importance de la contamination pyrolytique (trafic automobile, chauffage résidentiel, etc.) dans l'ensemble des dépôts. Enfin, l'étude des signatures a montré que la couche organique et le biofilm sont majoritairement constitués des matières en suspension transitant dans les collecteurs et que leurs temps de résidence dans le réseau d'assainissement sont inférieurs à celui du dépôt grossier. Le champ d'investigation a ensuite été élargi à l'ensemble du réseau d'assainissement à travers l'étude de la pollution associée au dépôt grossier piégé dans 40 bassins de dessablement. Il a été montré que les teneurs en métaux fluctuent sensiblement d'un site à l'autre et qu'il n'existe pas de signatures métalliques typiques du dépôt de réseau. Une variabilité spatiale des teneurs fut également observée pour les hydrocarbures : d10-d50-d90 calculés à 200-530-980 $\mu\text{g.g}^{-1}$ et 3-18-49 $\mu\text{g.g}^{-1}$ respectivement pour les hydrocarbures totaux et les HAP. Cependant, contrairement aux métaux, il existe une pollution de fond en HAP qualitativement homogène sur l'ensemble du réseau d'assainissement. Cette distribution, caractérisée par la prédominance de phénanthrène, fluoranthène et pyrène témoigne de l'impact des sources pyrolytiques.

La seconde partie de ce doctorat a été consacrée à la caractérisation des 3 voies d'introduction de polluants dans le réseau d'assainissement (VIRA) : les ruissellements de toitures, de chaussées et les apports directs. L'étude des ruissellements de toitures a montré que le processus de lessivage dépend principalement de la hauteur d'eau précipitée et peu des caractéristiques des événements pluvieux (nombres d'événements, durée, intensité, etc.), et que le dépôt accumulé durant les périodes de temps sec contribue peu à la pollution des eaux ruisselées. De plus, la comparaison de la pollution des eaux de toitures avec celle des retombées atmosphériques a montré que les hydrocarbures proviennent exclusivement du compartiment atmosphérique alors que certains métaux lourds (Cu, Pb, Ti et Zn) sont largement émis par les toitures (couvertures et accessoires). La seconde VIRA considérée est le ruissellement de chaussées qui comprend le ruissellement de temps de pluie et le lavage de

la voirie. La caractérisation des sédiments extraits de stations de relevage, situées le long d'axes routiers majeurs, a permis d'estimer les niveaux de contamination des ruissellements de chaussées à 80 et 24 $\mu\text{g.g}^{-1}$, pour les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, et à 27800, 1630, 770, 790 et 2,7 $\mu\text{g.g}^{-1}$ respectivement pour le Fe, Zn, Pb, Cu et Cd. Notre étude des eaux de lavage a, quant à elle, souligné l'importance des quantités de micropolluants générées par le lavage quotidien de la voirie. Les flux d'hydrocarbures aliphatiques résolus, non résolus et de HAP ont respectivement été estimés à 250, 6000 et 18 $\mu\text{g.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$. Dans le cas des métaux, les flux sont de 3800 $\mu\text{g.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour le Zn, compris entre 1300 et 1900 $\mu\text{g.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour le Ba, Cu, Ni, Pb et V et compris entre 400 et 600 $\mu\text{g.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour le Mn et Sb. Le bilan massique, réalisé à l'échelle du bassin versant du Marais, a permis de constater que, pour la plupart des micropolluants, la contribution des eaux de lavage à la pollution du réseau est supérieure à celle des eaux de toitures. Enfin, la pollution en hydrocarbures associée aux effluents domestiques, de restauration et de garages a été étudiée. Les teneurs médianes en hydrocarbures aliphatiques résolus et non résolus, relativement constantes pour l'ensemble des effluents, sont respectivement comprises entre 300-600 $\mu\text{g.g}^{-1}$ et 1500-2500 $\mu\text{g.g}^{-1}$, et les concentrations en composés résolus dans la phase dissoute, légèrement plus fluctuantes, sont situées entre 20 et 160 $\mu\text{g.l}^{-1}$. A l'échelle du bassin versant du Marais, les flux d'hydrocarbures aliphatiques résolus et non résolus, respectivement estimés à 840 et 1230 g.j^{-1} , sont largement supérieurs à ceux calculés pour les ruissellements de toitures et les eaux de lavage de la voirie et soulignent donc la contribution majeure de ces effluents à la pollution aliphatique du réseau d'assainissement.

Il serait maintenant intéressant de compléter ce travail de recherche sur les VIRA par une étude des sources émettrices de micropolluants en zone urbanisée. Une connaissance approfondie de la pollution en hydrocarbures et métaux (teneurs, flux, distributions) générée par les principales sources urbaines permettrait de déterminer plus précisément l'origine de la contamination dans les divers échantillons. Ce travail, récemment initié au CERREVE, consiste à prélever et à analyser la pollution émise par les sources biologiques (feuilles, débris végétaux, matières fécales, etc.), pétrolières (huiles lubrifiantes, graisses automobiles, carburants, résidus de pneumatiques, etc.) et pyrolytiques (échappements automobiles, centrales thermiques, usines d'incinération d'ordures ménagères, incinération de boues de stations d'épuration, etc.). La collecte de la plupart de ces échantillons suppose la mise en place de collaboration avec les groupes industriels (constructeurs automobiles, EDF/GDF, etc.) et les syndicats chargés du traitement des déchets (ordures ménagères et boues d'assainissement). L'élargissement du spectre des molécules organiques et éléments métalliques analysés pourrait aussi conduire à une amélioration du processus d'identification de l'origine des contaminations. Par exemple, nous avons noté la présence prononcée dans les échantillons biologiques de nombreux polymères de l'isoprène (carotène, squalène, etc.) et nous supposons qu'ils peuvent être utilisés comme traceurs biologiques. De la même manière, nous avons régulièrement observé des quantités importantes de benzènes méthylés dans les divers échantillons et pensons que l'analyse de leurs distributions peut constituer un vecteur d'information important pour la détermination des origines.

Enfin, les informations concernant la nature des micropolluants stockés dans les dépôts (stocks, distributions et origines) pourront être utilisées dans le cadre du projet « Observatoire de la Pollution URbaine » (OPUR, initié en 2003) qui traite de la pollution de temps de pluie en réseau d'assainissement. En effet, la connaissance du « temps sec » est nécessaire à la compréhension du « temps de pluie » puisque, comme nous l'avons précédemment noté, une part importante de la pollution générée en réseau lors des événements pluvieux résulte de la remobilisation des stocks constitués durant les périodes de temps sec.