CONTRIBUTION ANALYTIQUE A L'EVALUATION ET A LA CARACTERISATION DES FLUX D'HYDROCARBURES APPORTES EN SEINE PAR LES EAUX PLUVIALES

J. DUCREUX*, C. BOCARD*, J.P. TABUCHI**

* Institut Français du Pétrole, 1-4, avenue de Bois-Préau — 92506 Rueil-Malmaison Cedex

** Agence de l'Eau Seine-Normandie, 51, rue Salvador-Allende — 92027 Nanterre Cedex

RESUME

Ce rapport présente les résultats préliminaires, à une campagne de longue durée, qui a permis de définir les méthodologies d'échantillonnage et d'analyses, ainsi que les moyens analytiques devant être mis en œuvre.

Trois types de sources ont été considérés : une surverse unitaire, un bassin versant sous l'influence d'un site industriel et un bassin versant autoroutier. Cette première approche nous a permis de préciser la contribution des hydrocarbures à la pollution observée en Seine lors d'événements pluvieux, par la caractérisation et la quantification de ces composés organiques et par leur distribution entre la phase aqueuse et les matières en suspension.

INTRODUCTION

Il est connu que les hydrocarbures représentent une fraction significative, évaluée à environ un tiers, des apports anthropiques totaux à la Seine en provenance des eaux pluviales par ruissellement.

Cette étude vise à préciser qualitativement et quantitativement les flux d'hydrocarbures rejetés en Seine par les agglomérations, les routes et les sites industriels.

En ce qui concerne l'agglomération parisienne, principale source de rejets, l'Agence de l'Eau développe l'utilisation d'un modèle FLUPOL pour déterminer les flux polluants par temps de pluie. Cette approche implique la quantification sur une période d'au moins un an, des rejets des sites les plus significatifs. A cet égard, le déversoir de Clichy, qui constitue l'une des surverses les plus importantes, est considéré comme représentatif.

L'objectif principal de cette étude était de définir une méthodologie d'échantillonnage et d'analyse applicable à plusieurs types de sources. Pour ce faire, une campagne de mesures à caractère exploratoire a été réalisée dans le cas de trois sites représentatifs :

- surverse unitaire du déversoir de Clichy,
- ruissellement pluvial du périphérique-Nord de Paris,
- eau de pluie sous l'influence du site industriel de Petit Couronne.

1. DEFINITION DES SITES

1.1. DEVERSOIR DE CLICHY

Les bassins de la station de Clichy collectent toutes les eaux de la ville de Paris et de certaines communes environnantes,

avant de les évacuer sur la station d'épuration d'Achères. Le bassin versant lié à ce déversoir est suffisamment important pour qu'il puisse être considéré comme représentatif de l'agglomération parisienne. En cas d'événements pluvieux importants, une partie des eaux est évacuée en Seine. Les prélèvements ont été effectués 1/2 heure ou 1 heure après amorçage de l'organe de déversement en Seine (siphon).

1.2. SITE PETROCHIMIQUE DE PETIT COURONNE

La ville de Petit Couronne, située au Nord-Est d'un complexe pétrochimique et donc sous l'influence de ce site industriel, compte tenu de l'orientation des vents dominants (Ouest, Sud-Ouest), a été choisie comme site expérimental pour suivre l'apport des hydrocarbures par les eaux de pluies. Trois systèmes d'échantillonnage des eaux de pluie ont été disposés en différents points de la ville.

1.3. SITE AUTOROUTIER DE LA PORTE D'ASNIERES (BOULEVARD PERIPHERIQUE-NORD)

Le site de la Porte d'Asnières, situé sous le périphérique-Nord de Paris au poste de relevage de « Courcelles », a été choisi comme étant caractéristique d'un bassin versant autoroutier. La zone de collecte concernée couvre une superficie de près de 13.200 m² (+ ou - 500 m²), soit 1,3 % de la surface totale de la chaussée du périphérique [1].

2. MATERIEL ET METHODES

2.1. DEVERSOIR DE CLICHY (SURVERSE UNITAIRE)

Tous les prélèvements d'eau ont été effectués au pieds d'un siphon situé en amont du canal de fuite débouchant en Seine. L'extraction de l'échantillon global (eau + matières en suspension (MES)) est effectuée dans le cas de l'analyse par spectrométrie infra-rouge selon la norme AFNOR T-90-114. Dans le cas où l'eau et les MES sont séparées, chaque substrat est traité individuellement : les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques sont séparés des autres composés organiques (composés polaires neutres, tensio-actifs) par chromatographie liquide en phase normale basse pression (CL). Leur quantification s'effectue soit, par chromatographie en phase gazeuse (CPG) (cas des eaux), soit après évaporation par pesée (cas des MES), compte tenu de la présence de composés à hauts points d'ébullition.

Les conditions de la CPG sont les suivantes : chromatographe en phase gazeuse (Varian 3400) équipé d'une colonne capillaire apolaire DB1 (L = 30 m, d.i. = 0,32 mm, épaisseur de film = 1 µm). L'injecteur est du type « on column ». La programmation de la température est la suivante : 20 °C pendant 4 minutes et 3 °C/min jusqu'à 310 °C. Cette température est ensuite maintenue pendant 20 minutes.

2.2. SITE DE PETIT COURONNE (INFLUENCE D'UN SITE INDUSTRIEL PETROCHIMIQUE)

Les eaux de pluies sont collectées à l'aide d'un dispositif de type pluviomètre (figure 1) équipé d'un collecteur cône (surface développée de 0,5 m²), d'un préfiltre rempli de laine de verre

pour séparer les matières en suspension, d'un filtre de résine hydrophobe (XAD2) adsorbant les hydrocarbures solubles ou pseudo-solubles présents à faibles concentrations dans l'eau (longueur = 20 cm, diamètre intérieur = 1 cm), d'un tube d'écoulement d'eau à niveau constant permettant de maintenir la résine en permanence sous eau, d'un réservoir récepteur permettant de connaître le volume d'eau de pluie ayant percolé au travers du piège de résine.

Figure 1 : Collecteur d'eaux de pluies — Site de la ville de Petit Couronne.

Certains préleveurs sont équipés d'un couvercle permettant de couvrir l'appareil entre les événements pluvieux.

La laine de verre du préfiltre et la résine XAD2 sont extraites, dans un premier temps, pendant 8 heures dans un extracteur soxhlet, par du n-hexane et ensuite par du dichlorométhane (CH_2Cl_2). L'extract au n-hexane sera utilisé pour séparer les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques par CL. Leur quantification sera effectuée par CPG selon les conditions décrites précédemment. L'identification des composés organiques présents dans les eaux a été effectuée à l'aide d'un couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (CPG/SM). Le spectromètre de masse est du type Autospec VG — Instrument (70 eV) (Fisons).

2.3. SITE AUTOROUTIER DE LA PORTE D'ASNIERES (BOULEVARD PERIPHERIQUE-NORD)

Les eaux de ruissellement provenant du boulevard périphérique sont collectées dans un bac de rétention d'une contenance de 32 litres, fixé au niveau du déversoir de la bache de stockage (figure 2). Comme dans le cas du site de Petit Couronne, les eaux de ruissellement sont filtrées sur résine XAD2 afin de pouvoir concentrer les hydrocarbures, présents en trop faibles

concentrations, pour pouvoir être analysés qualitativement et quantitativement. Un compteur à eau permet de connaître avec précision la quantité d'eau ainsi filtrée. La pompe (3 l/h) est pilotée par des capteurs de niveaux plongeant dans le bac de prélèvement.

Figure 2 : Appareillage de prélèvement du site autoroutier de la porte d'Asnières.

Les techniques de séparations et d'analyses sont comparables, dans le principe, à celles utilisées dans le cas du site industriel de Petit Couronne.

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. DEVERSOIR DE CLICHY (SURVERSE UNITAIRE)

Le tableau 1 présente les résultats des teneurs en hydrocarbures des eaux prélevées avant leur rejet en Seine, ainsi que leurs répartitions en familles chimiques : aliphatiques et aromatiques et leur partage entre la phase aqueuse et les MES. Dans ce tableau, figurent également les teneurs et proportions en composés polaires neutres, ainsi que les déterminations des teneurs en hydrocarbures totaux (eau + MES) (CPG), ou indice — CH_2 — (IR).

Les teneurs en MES sont peu différentes d'un prélèvement à l'autre. Elles varient entre 0,2 et 0,4 g/l. Les teneurs globales en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques dans (eau + MES) varient peu. Elles sont comprises entre 3,6 et 5,8 mg/l. A l'exception d'un prélèvement (22/09/90), les teneurs en hydrocarbures sont plus élevées dans les MES que dans les eaux et varient entre 2 et 5 mg/l (teneurs rapportées à l'eau). Dans l'eau, ces concentrations sont de 5 à 10 fois plus faibles (0,2-0,86 mg/l). Ainsi, 82 à 94 % des hydrocarbures présents sont piégés dans les particules solides. Seul le prélèvement du 22/09/90 présente une proportion en hydrocarbures plus faible dans les MES (37,7 %) que dans la phase aqueuse décantée (63,3 %). Ceci montre la part prépondérante jouée par les MES dans le piégeage des hydrocarbures. En effet, elles participent probablement à l'enrichissement des sédiments en ces composés lors de leur dépôt dans le fond du fleuve.

Nous pouvons noter une proportion importante de composés polaires (de 47 à 93 % de la matière organique extraite), correspondant à des concentrations dans les eaux variant de 0,5 à plus de 3 mg/l et dans les MES de 11 à 51,7 mg/l. Là encore, on observe l'effet adsorbant des MES vis-à-vis de ces composés.

Tableau 1 : Résultats des analyses d'eaux déversées en Seine après des événements orageux.

ECHANTILLONS			27/06/1990		28/07/1990		22/09/1990 1ère 1/2 heure		29/09/1990 2ème 1/2 heure	
SUBSTRATS			EAU	MES 0,22 g/L*	EAU	MES 0,3 g/L*	EAU	MES 0,17 g/L*	EAU	MES 0,4g/L*
FAMILLES (CL+CPG)	HC. Aliphat.	mg/L %	0,15 22,4	3,22 22,4	0,345 19,7	3,67 14,5	1,82 27,5	1,32 5,1	0,84 23,1	2,37 4,3
	HC. Aromat.	mg/L %	0,04 6,1	0,16 1,1	0,07 3,7	1,72 6,8	1,7 25,6	0,72 2,8	0,02 0,5	1,5 2,7
	Composés Polaires	mg/L %	0,5 71,4	11 76,5	1,34 76,6	19,9 78,8	3,11 46,9	24,1 92,1	2,78 76,4	51,7 93
HYDROCARBURES TOTAUX (HC. Aliphat.+ HC. Aromat.)		mg/L %	0,2 28,5	3,38 23,5	0,41 23,4	5,39 16,7	3,52 53,1	2,04 7,9	0,86 23,6	3,9 7
Répartition Hydrocarbures (%)	Aliphatiques	%	76,5	95,3	84,1	68	51,7	64,6	97,8	61,4
	Aromatiques	%	21,5	4,7	15,9	32	48,3	35,4	2,2	38,6
Répartition des hydrocarbures totaux entre Eau et MES		%	5,6	94,4	7	93	63,3	37,7	18,1	81,9
HYDROCARBURES TOTAUX Eau + MES (CL + CPG)		mg/L	3,58		5,8		5,56		4,76	
IR Indice -CH2- (EAU + MES)	Etalon. Gazole	mg/L	4,3		12,2		6,8		4,5	
	Etalon. AFNOR	mg/L	6		17,4		9,6		6,4	

* Concentration des MES dans l'eau

Dans la phase aqueuse, comme dans la phase particulaire (MES), on remarque une prédominance des hydrocarbures aliphatiques, par rapport aux hydrocarbures aromatiques. Ainsi, dans l'eau débarrassée des MES la proportion en hydrocarbures saturés varie de près de 52 % à plus de 97 %, tandis que dans les MES cette proportion varie de 61 % à plus de 95 %.

Les analyses chromatographiques des hydrocarbures aliphatiques (figures 3a : eaux et 3b : MES) montre la présence de n-alcanes partiellement dégradées associées à un important massif de composés aliphatiques non-résolus : UCM (*Unresolved Complex Mixture*). Leurs longueurs de chaîne sont comprises entre n-C13 et n-C32. On ne constate pas de prédominance d'alcanes à nombre impair de carbone pouvant être due aux cires cuticulaires des végétaux supérieurs. On retrouve cet UCM dans la fraction aromatique (figures 3c : eaux et 3d : MES). L'importance de ce massif signifie que nous sommes en présence d'hydrocarbures d'origine pétrolière. La zone de points d'ébullition relevée pour ces hydrocarbures correspond à celle d'une coupe gazole et montre que ces composés sont présents dans l'eau plutôt sous forme particulaire que dissoute. Comparativement aux échantillons d'eau, les hydrocarbures présents dans les MES semblent constitués d'un mélange d'une coupe gazole et d'huiles de vidange et/ou de graissage. Dans ce cas, nous pouvons noter la présence d'hydrocarbures à nombre impair de carbone, entre n-C25 et n-C32, d'origine naturelle (végétaux).

Les analyses des hydrocarbures totaux ou plutôt l'indice — CH2 — par spectrométrie infra-rouge corroborent, dans l'en-

semble, assez bien les résultats obtenus par chromatographie en phase gazeuse si l'on étalonne la méthode avec un gazole. Si l'étalonnage est effectué selon le mélange préconisé par la norme AFNOR (37,5 % (m/m) de n-hexadécane, 37,5 % (m/m) d'iso-octane, 25 % (m/m) de toluène), on constate que les teneurs sont dans l'ensemble plus élevées en moyenne de 50 %. La présence de produits tensio-actifs anioniques et non-ioniques a été mise en évidence. Les MES semblent retenir ces produits. Ils peuvent représenter dans certains cas près de 5 % des composés polaires neutres présents.

3.2. SITE DE PETIT COURONNE

Les hydrocarbures présents dans l'atmosphère sont, soit en phase gazeuse, soit sous forme de particules d'aérosols (de diamètre moyen de 1 µm) [2], ou adsorbés sur des particules solides en suspension dans l'air. Tous les hydrocarbures, quelle que soit leur nature, sont balayés par les eaux de pluie.

Comme dans le cas des eaux de ruissellement, nous distinguerons 2 phases (MES et phase aqueuse) dans l'analyse des eaux de pluie. Compte tenu des données de la littérature concernant les concentrations en hydrocarbures pouvant être relevées dans les eaux de pluie (22 à 100 µg/l) [3], nous avons opté pour un système de préconcentration de ces composés sur une résine adsorbante (XAD2), permettant ainsi de traiter des quantités d'eau (25 à 60 litres) supérieures à celles traitées par

Figure 3 : Chromatogrammes des hydrocarbures aliphatiques sur eaux (a) et sur MES (b) et des hydrocarbures aromatiques sur eaux (c) et sur MES (d) — Site du déversoir de Clichy.

une simple extraction liquide-liquide (1 à 2 litres). Ce type de résine (copolymère styrène-divinylbenzène) est connue pour adsorber les hydrocarbures contenus dans une eau, avec des rendements supérieurs à 95 %. La désorption de ces composés s'effectue avec des rendements tout aussi comparables.

Les prélèvements se sont échelonnés sur 5 périodes entre les mois d'octobre de 1991 et 1992 : 19, 54, 84, 92 et 114 jours.

Les quantités de matières organiques totales extractibles (MOTE) séparées sont relativement faibles (1 à 3,5 mg, cf. tableau 2). De ce fait, la séparation par CL des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques des autres composés polaires neutres n'a pu être effectuée.

Tous sites confondus, les concentrations en MOTÉ varient de 26 à 138 $\mu\text{g/l}$ pour les eaux et de 17,2 à 114 $\mu\text{g/l}$ pour les particules solides (MES) (concentrations ramenées à l'eau). Les apports de matières organiques s'opèrent donc, de façon équivalente, par les eaux et par les MES, seule la nature des composés organiques présents dans ces deux substrats est différente. Les concentrations en MOTÉ dans les eaux semblent liées aux périodes de l'année. Ainsi, les concentrations les plus élevées (50 à 138 $\mu\text{g/l}$) sont relevées durant la période du 17 octobre au 30 décembre (73 jours). Dans le cas des MES, les concentrations ne semblent pas être liées aux saisons. Les valeurs obtenues paraissent plus aléatoires.

Compte tenu des résultats relatifs au site du cimetière, la couverture des prélèvements durant les périodes sèches ne semble pas significative. Toutefois, les valeurs les plus élevées sont obtenues durant les 73 premiers jours avec le préleveur « découvert ». Notons que ces teneurs sont également comparables à celles du préleveur « couvert » installé sur le site des services techniques de la ville durant la même période. En terme de bilan, il apparaît que 46 à 49 % de la quantité annuelle

de la MOTÉ, présente dans la phase aqueuse, sont déposés durant cette première période de 73 jours. En effet, sur une période d'un an, ces quantités varient pour les eaux de 15,4 à 25,1 kg/km^2 (cf. tableau 3). Dans le cas des MES, et compte tenu de l'absence d'échantillons pour la dernière période de l'expérimentation, la durée totale considérée n'est que de 252 jours. Pour ce laps de temps, les quantités de MOTÉ déposées par les MES varient de 9,9 à 18,4 kg/km^2 , ce qui représente des proportions, rapportées à la MOTÉ totale, variant de 37 à plus de 53 %. Ceci montre dans ce cas, comparativement à certaines données de la littérature [2], que les MES ne jouent pas un rôle prépondérant dans le dépôt des matières organiques. Globalement, l'apport des matières organiques par les eaux de pluie et les particules solides pour cette période de 252 jours varie selon les sites de 25 à 34,5 kg/km^2 .

Les analyses par CPG et CPG/SM montrent que quelles que soient les phases étudiées (eaux ou MES) et les sites considérés, il apparaît des UCM caractéristiques de mélanges complexes d'hydrocarbures d'origine pétrolière. Ces UCM, plus ou moins importants, peuvent représenter plus de 80 % des extraits organiques. Les UCM correspondant aux MES se répartissent au-delà de C15 (figure 4a), tandis que ceux des eaux montrent une répartition en nombre de carbones très large (de C9 à plus de C32, cf. figure 4b). En général les n-alcanes apparaissent minoritairement, seuls les n-alcanes impairs à 25, 27, 29, 31 atomes de carbone, d'origine naturelle, prédominent dans les MES et principalement durant la période de mars à juin. Leur présence semble donc liée aux saisons et est due à la végétation environnante. L'identification des pics majoritaires des extraits des MES montre la présence d'hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques (figure 4a). Dans les eaux (figure 4b), nous pouvons relever la présence de composés dits volatils : des iso et cycloparaffines, des composés mono et

Tableau 2 : Teneurs en matières organiques totales de pluie (site de Petit Couronne).

	Période (jours) to = 18/10/1991	EAU				MATIERES EN SUSPENSION FILTRES		
		CONCENTRATION MOT (µg/L)	BILAN			CONCENTRATION MOT (µg/L)	BILAN	
			(mg/m2/j)	(mg/m2/xj) (kg/km2/xj)	% cumulés		(mg/m2/j)	(mg/m2/xj) (kg/km2/xj)
SERVICES TECHNIQUES (couvert)	0-19	100	0,263	5	23,9	46	0,062	4,6
	20-74	102	0,095	5,2	48,8			
	75-159	26	0,026	2,2	59,3	114	0,115	9,8
	160-252	32	0,04	3,7	77	34,5	0,043	4
	253-367	96	0,04	4,8	100	-	-	-
CIMETIERE (couvert)	0-19	51	0,179	3,4	22,1	26	0,041	3
	20-74	73	0,066	3,6	45,5			
	75-159	45	0,035	3	64,9	30,3	0,024	2
	160-252	35	0,043	4	90,9	52	0,065	6,1
	253-367	27	0,012	1,4	100	-	-	-
CIMETIERE (découvert)	0-19	70	0,242	4,6	18,3	52	0,081	6
	20-74	138	0,127	7	46,2			
	75-159	32	0,019	1,6	52,6	37,2	0,022	1,86
	160-252	31	0,039	3,6	66,9	17,2	0,022	2
	253-367	207	0,072	4,8	100	-	-	-

Tableau 3 : Bilan des matières organiques déposées par les eaux de pluies (site de Petit Couronne).

	EAU		MES		TOTAL(EAU+MES)		MES/TOTAL
	1*	2**	1	2	1	2	(%)
SERVICES TECHNIQUES	0,064 (0,057)	16,1 (21,0)	0,073	18,4	0,14	34,5	53,3
CIMETIERE (couvert)	0,056 (0,042)	14 (15,4)	0,044	11	0,1	25	44
CIMETIERE (découvert)	0,067 (0,068)	16,8 (25,1)	0,039	9,86	0,106	26,7	37

1* mg/m2/j 1*1000=g/km2/j

2** mg/m2/252j ou kg/km2/252j

() Valeurs calculées sur 1 an d'expérimentation

diaromatiques légers du type alkylbenzènes et naphtalène, des composés chlorés, ainsi que des alcools aliphatiques et oléfiniques et principalement des composés aromatiques oxygénés (des aldéhydes (benzaldéhyde), des cétones (acétophénone) et des esters (acétate et benzoate d'éthyl ou de méthyl,...). Parmi les composés à points d'ébullition plus élevés on peut distinguer des hydrocarbures polycycliques de 2 à 4 cycles (des méthyl-naphtalènes au pyrène), de nombreux composés oxygénés non aromatiques et aromatiques de types alcools, cétones et esters, un phosphate organique, des composés aromatiques chlorés et un azoté ainsi que des phthalates. Nous retrouvons, dans l'en-

semble des prélèvements, ces différents composés en concentrations plus ou moins importantes selon la saison ou le lieu.

Ainsi, ce type de préleveur semble bien adapté pour suivre en routine l'apport des hydrocarbures par les eaux de pluies. L'accumulation sur résine des matières organiques en général et des hydrocarbures en particulier s'est imposée du fait des très faibles teneurs (25 à 200 µg/l environ). Toutefois, les quantités d'eau filtrée ont été insuffisantes au cours de cette étude (faible pluviométrie) pour pouvoir espérer quantifier séparément les hydrocarbures. Aussi, une augmentation de la surface de collecte devra être envisagée.

Figure 4 : Identification des hydrocarbures présents dans les MES (a) et les eaux (b) — Site de la ville de Petit Couronne.

3.3. SITE AUTOROUTIER DE LA PORTE D'ASNIERES (BOULEVARD PERIPHERIQUE-NORD)

Deux prélèvements ont été effectués durant les périodes du 12/11/92 au 19/11/92 et du 19/11/92 au 3/12/92. Les quantités d'eau filtrées sont respectivement de 59,3 et de 6,7 litres. Dans

le cas du deuxième prélèvement, un second filtre de résine XAD2 a été installé en série afin de contrôler l'efficacité d'adsorption du premier piège.

Des problèmes de colmatage, par les matières en suspension et les macro-déchets, sont apparus au niveau du préfiltre de laine de verre et de la pompe. Ceci explique la faible quantité d'eau filtrée durant le deuxième prélèvement. La présence de

particules fines non retenues par le préfiltre et piégées dans la résine XAD2 pourrait expliquer les teneurs en MOTE relevées dans le second piège de résine (prélèvement du 3/12/92, cf. tableau 4). Ceci met en évidence le problème de la filtration efficace des MES sans provoquer le colmatage des filtres et des préfiltres.

Une première extraction à l'hexane s'étant avérée insuffisante, une deuxième extraction au CH_2Cl_2 a donc été nécessaire. Toutefois dans ces derniers extraits, une partie reste insoluble à l'hexane. Les proportions de la fraction soluble varient de 73 à près de 90 %. Seule cette fraction contient les hydrocarbures.

Selon les prélèvements, les concentrations globales en MOTE varient, pour les eaux de 418,2 à 761,2 $\mu\text{g/l}$, et pour les MES (concentrations rapportées à l'eau) de 1973 à plus de 8400 $\mu\text{g/l}$. Les concentrations en MOTE semblent donc variables d'un événement pluvieux à l'autre. Pour le premier prélèvement, les teneurs globales en hydrocarbures dans les extraits nC6 et CH_2Cl_2 sont respectivement pour les eaux et les MES de 170,3 et 1077,6 $\mu\text{g/l}$, ce qui correspond pour l'ensemble des extraits à une concentration de 1247,9 $\mu\text{g/l}$. Dans le cas du prélèvement du 3/12/92, les quantités de MOTE provenant des eaux (pièges 1 + 2) étant trop faibles (< 3 mg), seuls les hydrocarbures présents dans les MES ont pu être quantifiés. Dans ce cas, la teneur en hydrocarbures est beaucoup plus élevée (5 mg/l). Les teneurs en hydrocarbures semblent varier d'un prélèvement à l'autre.

Les MES semblent donc accumuler, par adsorption, une forte proportion des matières organiques présentes dans les eaux de ruissellement. Ainsi les taux de répartition de ces composés (MOTE) entre les MES et les eaux sont respectivement, pour l'ensemble des extraits, de 82,5 à 91,7 %. Il en est de même avec les hydrocarbures, où leur taux de fixation sur les MES dépasse les 86 %.

Le tableau 5, qui regroupe les valeurs des répartitions en hydrocarbures et en composés polaires des MOTE à l'hexane, montre que la proportion des hydrocarbures aliphatiques est supérieure à celle des hydrocarbures aromatiques. Cette différence est plus accentuée dans les MES. Un rapport de 1,5 est à relever pour l'eau (extraits nC6+ CH_2Cl_2) et de 1,6 et 1,8 pour les MES. De plus, il faut noter pour les 2 prélèvements une proportion importante de composés polaires. Cette proportion est plus élevée dans l'eau (55,2 %) que dans les MES (38,4 et 33,8 %). Ceci paraît logique, compte tenu de la plus grande affinité de ces composés pour la phase aqueuse.

Tableau 5 : Composition de la matière organique présente dans les eaux et les matières en suspension (Périphérie-Nord de Paris, Porte d'Asnières).

	19/11/1992		03/12/1992
	EAU	MES	MES
	Moyennes Extraits (nC6+ CH_2Cl_2)	Moyennes Extraits (nC6+ CH_2Cl_2)	Moyennes Extraits (nC6+ CH_2Cl_2)
Hydrocarbures Aliphatiques (%)	26,9	38,2	42,9
Hydrocarbures Aromatiques (%)	17,9	23,5	23,3
Composés Polaires (%)	55,2	38,4	33,8

Selon le chromatogramme de la figure 5, les composés organiques présents dans les eaux se répartissent dans une zone de points d'ébullition assez large, et possèdent entre 7 et plus de 32 atomes de carbone. Nous pouvons remarquer un UCM assez important en fin de chromatogramme, au niveau du nC29, pouvant être attribuée à des huiles ou graisses usagées. Ces produits étant très peu solubles dans l'eau, leur présence dans l'extrait peut s'expliquer par leur émulsification et/ou dispersion, ou par la présence de fines particules de MES non retenues par la laine de verre du préfiltre.

L'identification par couplage CPG/SM montre en tête de chromatogramme les hydrocarbures solubilisables des essences et des gazoles, tels que les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes), des alkylbenzènes à 9 et 10 atomes de carbone, le naphthalène, ainsi que ses alkyles (mono et diméthyl). L'identification des homologues n-paraffines de 9 à 22 atomes de carbone démontre la présence d'une coupe pétrolière de type gazole. Quelques composés aromatiques oxygénés, ainsi que des phtalates ont pu être identifiés. La présence d'un pic dû à du squalène a également été caractérisé. Du fait de leur grande similitude, cette identification peut être extrapolée aux autres extraits nC6 des eaux.

Les MES semblent avoir accumulé les hydrocarbures les plus lourds correspondant à des huiles et/ou à des graisses usagées. Dans ce cas, aucun hydrocarbure considéré comme soluble n'est détecté.

Tableau 4 : Composition des eaux et MES en MOTE et hydrocarbures totaux (extraits nC6 + CH_2Cl_2).

		MOTE*			HYDROCARBURES TOTAUX			
		(mg)	($\mu\text{g/L}$)	Répartition (%)	(mg)	(% MOTE)	($\mu\text{g/L}$)	Répartition (%)
19/11/1992 (59,3 litres)	EAU	24,8	418,2	17,5	10,1	40,7	170,3	13,7
	MES	117	1973	82,5	63,9	54,6	1077,6	86,4
	EAU+MES	141,8	2391,2	-	74	52,2	1247,9	-
03/12/1992 (6,7 litres)	EAU Piège 1	2,1	313,4	3,4	-	-	-	-
	EAU Piège 2	3	447,8	4,9	-	-	-	-
	MES	56,5	8432,8	91,7	33,5	59,3	5000	-

MOTE*: Matière Organique Totale Extractible (nC6 et CH_2Cl_2)

n.i.: non identifié

Figure 5 : Identification des composés organiques majoritaires présents dans les eaux de ruissellements (03/12/92), par couplage CPG/SM — Site autoroutier.

CONCLUSION

Cette étude à caractère exploratoire a permis de définir des méthodologies d'échantillonnage et d'analyses, ainsi que la typologie des hydrocarbures rencontrés dans les eaux de ruissellement ou de pluies de trois sites types : une surverse unitaire d'un déversoir en Seine, un bassin versant sous l'influence d'un site industriel et un bassin versant autoroutier.

A l'exception d'un site (déversoir de Clichy), où les teneurs en hydrocarbures sont suffisamment élevées pour être déterminées globalement par spectrométrie infra-rouge à partir d'un échantillon d'eau de faible volume (1 à 2 litres), les autres requièrent des protocoles d'échantillonnage plus complexes, basés sur la technique de préconcentration sur une résine hydrophobe de type XAD2, ainsi que des méthodes de séparations et d'analyses des hydrocarbures également plus complexes.

Les méthodes de séparations consistent en des extractions solide/liquide ou liquide/liquide. La quantification des hydrocarbures implique leur séparation de la MOTE globale, soit par traitement des extraits sur Florisil (méthode IR : indice — CH₂-), soit par CL sur gel de silice, du fait de la présence de produits polaires.

Pour l'ensemble des sites, il est indispensable de caractériser séparément les eaux et les matières en suspensions. En effet, il a été montré qu'une part importante de la pollution des eaux de ruissellement (> 80 %) est due aux hydrocarbures adsorbés sur les MES, qui peuvent par la suite sédimenter dans le fond des rivières.

Compte tenu de la complexité des mélanges d'hydrocarbures en présence et malgré les analyses chromatographiques et les

identifications des composés organiques effectuées par couplage CPG/SM, il a été difficile, pour certains sites, de déterminer avec précision l'origine et/ou les flux des différents hydrocarbures.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier, pour leur contribution dans cette étude, le Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (S.I.A.A.P.), la mairie de Petit Couronne ainsi que les Services Techniques de la ville, la Direction de l'Entretien du Boulevard Périphérique, la Ville de Paris et la Société R.-et-O.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BRION A., CADIEU J.P. — Boulevard périphérique de Paris, Porte d'Asnières : pollution des eaux ruisselant sur la chaussée. Rapport Agence de Bassin Seine-Normandie, Service Recherche et Développement, 1990.
- [2] LEUENBERGER C., CZUCZWA J., HEYERDAHL E., GIGER W. — Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rain, snow and fog. *Atm. Environ.*, vol. 22, 1988, n° 4, pp. 695-705.
- [3] FONDEKAR S.P., TOPGI R.S. — Trace analysis of pollutants in rainwater at Goa. *Mahasagar Bulletin*, vol. 12, 1979, n° 1, pp. 49-51.