

### 4.1.3. Variation spatiale et temporelle des retombées atmosphériques de métaux et d'hydrocarbures en région parisienne

Sam Azimi, Vincent Rocher, Mathieu Muller, Régis Moilleron et Daniel R. Thévenot

Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement (Cereve),  
Université Paris XII Val-de-Marne, 61 avenue du général De Gaulle, 94010 Créteil Cedex  
( <mailto:azimi@univ-paris12.fr> )

Piren-Rapport-Azimi-413-2003-03-11.doc

4.1.3. Variation spatiale et temporelle des retombées atmosphériques de métaux et d'hydrocarbures en région parisienne .....	1
1. Introduction .....	1
2. Matériels et méthodes.....	2
2.1. Sites d'étude et procédures de collecte.....	2
2.1.1 Sites .....	2
2.1.2 Procédures de collecte.....	2
2.2. Procédures analytiques.....	2
2.2.1 Hydrocarbures .....	2
2.2.2 Métaux lourds.....	3
3. Résultats et discussions .....	3
3.1. Flux de polluants .....	3
3.1.1 Evolution spatiale.....	4
3.1.2 Variations saisonnières.....	5
3.2. Signature des polluants.....	7
3.2.1 Evolution des signatures des hydrocarbures.....	7
3.2.2 Evolution des signatures métalliques .....	11
4. Conclusions .....	13
5. Remerciements .....	13
6. Références .....	13

## 1. Introduction

Les polluants atmosphériques, tels les hydrocarbures aliphatiques (HAs), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et les métaux lourds (ML) ont depuis longtemps été reconnus comme toxiques pour la santé et l'environnement. Les flux d'émissions de ces éléments ont été considérablement réduits ces dernières années ce qui a engendré une baisse de la pollution atmosphérique à différentes échelles (Azimi *et al.*, 2003 ; Cortes *et al.*, 2000). Cependant, la pollution atmosphérique reste un problème majeur pour l'environnement dû à la présence de nombreuses sources fixes (usines thermiques, industries, chauffage urbains, etc.) et mobiles (trafic routier) (Bilos *et al.*, 2001 ; Schauer *et al.*, 1996). Suivant les différents types de sources (combustions à haute température, érosion, etc.), la composition et la taille des particules et leurs propriétés physiques et chimiques, ces polluants sont transportés à plus ou moins longue distance des sources et se déposent par voie sèche et humide (Lawlor and Tipping, 2003). Ainsi, la caractérisation des retombées atmosphériques totales (sèches et humides) devrait nous permettre, par l'étude des variations spatiales et temporelles, l'identification des différentes sources de ces micro-polluants.

Durant 11 mois, la pollution en hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) et en métaux lourds contenue dans les retombées atmosphériques totales a été mesurée sur 3 sites de la région parisienne représentatifs des milieux urbanisés, industrialisés et agricoles. Dans un premier temps, les

résultats obtenus nous ont permis d'étudier les variations spatiales des flux de retombées atmosphériques autour de Paris. Cette première étape a été complétée par l'étude des fluctuations saisonnières afin d'émettre les premières hypothèses sur l'origine de ces polluants. Le second pan de notre travail fut consacré à la recherche des signatures caractéristiques des différentes sources et à l'étude de leurs variations spatiales et temporelles. La combinaison de ces deux types de résultats nous a permis d'estimer les sources prépondérantes des micro-polluants de la région parisienne.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. Sites d'étude et procédures de collecte

#### 2.1.1 Sites

Les sites de collectes des retombées atmosphériques ont été placés en région parisienne afin d'évaluer l'impact des activités anthropiques sur les retombées atmosphériques. Ainsi, 3 sites de collectes ont été mis en place sur un axe Ouest - Est de 60 km de distance. Le premier site, situé dans le 4<sup>ème</sup> arrondissement de Paris, dans le quartier du Marais (toit de l'école Ste Geneviève à 18 m de hauteur), est représentatif d'un milieu urbain avec un trafic routier très dense. Le second site, sur le toit de l'université Paris XII-Val de Marne à Créteil (toit de l'université à 20 m de hauteur), est représentatif d'un milieu fortement industrialisé (usine d'incinération, usine thermique, autoroutes, etc.). Enfin, le troisième site, situé à proximité de Coulommiers (parcelle Cemagref) est représentatif d'un milieu semi-rural (50 km de Paris) avec une forte activité agricole.

#### 2.1.2 Procédures de collecte

*Hydrocarbures.* Les retombées atmosphériques totales ont été collectées de décembre 2001 à octobre 2002 à l'aide d'un entonnoir pyramidal (55x55x70 cm) en inox placé à 1,50 m du sol. Les dépôts ont été collectés dans un bidon en aluminium de 25 L par période de 6 semaines. A la fin de chaque période, les parois de l'entonnoir ont été rincées avec 500 mL d'eau distillée (Milli-Ro 5 Plus, Millipore) afin de récupérer l'ensemble des particules adsorbées. Les bidons sont remplacés à la fin de chaque période de collecte.

*Métaux lourds.* Les retombées atmosphériques totales de métaux ont été collectées à l'aide d'un entonnoir en Téflon (12 cm de diamètre) placé sur un flacon en polyéthylène (5L). Cet ensemble a été placé dans un tube en PVC, à 2 m au-dessus du sol, durant des périodes de 28 jours. Avant chaque mise en place, les flacons sont remplis avec 50 mL d'acide nitrique dilué à 10 % (HNO<sub>3</sub> 65% Suprapur, Merck) dans de l'eau ultra pure (18,2 MΩ Milli-Q water, Millipore S.A.) afin de dissoudre la majorité des particules récoltées durant la période de collecte. A la fin de cette période, l'entonnoir est rincé avec 100 mL d'eau acidifiée (1%) afin de récupérer la majorité des particules adsorbées. L'ensemble du matériel est remplacé à la fin de chaque période de collecte.

### 2.2. Procédures analytiques

#### 2.2.1 Hydrocarbures

Tout le matériel utilisé durant la collecte, le traitement ou l'analyse des hydrocarbures a subi le protocole de nettoyage suivant : (1) lavage avec un détergent neutre (Decon, Prolabo) à 5 % suivi d'un rinçage ; (2) rinçage à l'eau distillée et (3) grillage à 450 °C durant 2 h.

*Séparation des hydrocarbures dissous et particulaires.* Les échantillons bruts ont subi des filtrations successives avec des filtres de porosité allant de 2.7 µm (GF/F, Whatman) à 0,45 µm (Millipore). La fraction particulaire recueillie sur les filtres a été séchée jusqu'à poids constant (à 40°C). Des étalons internes (dodecane D<sub>26</sub>, tetracosane D<sub>50</sub>, triacontane D<sub>62</sub>, naphthalene D<sub>8</sub>, phenanthrene D<sub>10</sub>, pyrene D<sub>10</sub> et benzo[a]pyrene D<sub>12</sub>) ont été injectés dans chacune des deux phases ainsi obtenues (particulaire et liquide) avant l'étape d'extraction.

*Extraction des hydrocarbures dissous.* Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques présents dans la fraction dissoute ont été isolés par extraction liquide-liquide. La fraction dissoute est extraite, par trois fois, avec 30 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis une quatrième extraction fut réalisée à pH acide par ajout de 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. Les quatre extraits organiques ainsi obtenus ont alors été rassemblés et séchés sur lit de  $\text{CaCl}_2$  anhydre.

*Extraction des hydrocarbures particulaires.* Cette étape a été réalisée par extraction assistée par micro-ondes sur un appareil Soxwave 3.6 Prolabo. L'extraction est réalisée avec un mélange de 35 mL de dichlorométhane et de 5 mL de méthanol. L'extraction dure 10 min à une puissance de 50 W. Après refroidissement de l'extrait, celui-ci est filtré sur un papier filtre préalablement lavé dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

*Analyse.* Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse : CG-SM (Hewlett Packard, HP GCD 1800A). L'appareillage décrit ici est assisté par le logiciel Chemstation (Hewlett Packard) qui permet d'intégrer la surface des pics du chromatogramme obtenu. Cette surface permet de déterminer la concentration de l'hydrocarbure en la comparant à celle du pic obtenu pour un composé deutérié de concentration connue.

### 2.2.2 Métaux lourds

Tout le matériel en contact avec les échantillons de retombées atmosphériques a subi le protocole de nettoyage suivant : (1) nettoyage avec un produit ménager usuel et rinçage à l'eau distillée ; (2) bain d'Extran à 2 % durant 24 h et rinçage à l'eau distillé ; (3) bain d'acide nitrique 10 % ( $\text{HNO}_3$  68 % Normapur, Prolabo) durant 24 h en salle blanche et rinçage à l'eau ultra pure ; (4) bain d'acide nitrique 1 % ( $\text{HNO}_3$  65% Suprapur, Merck) durant 24 h et rinçage à l'eau ultra pure ; (5) séchage sous hotte à flux laminaire. Après cette dernière étape, le matériel est emballé dans des sacs thermosoudés en attendant d'être utilisé. Les filtres utilisés durant le traitement des échantillons (Sartorius, nitrate de cellulose, porosité 0,45  $\mu\text{m}$ ) ont subi également une procédure de lavage : (1) bain d'acide nitrique à 5 % durant 24 h ; (2) rinçage et stockage dans de l'eau ultra pure.

*Traitement des échantillons.* Après chaque période de collecte, les échantillons ont été acidifiés à pH 1 afin de dissoudre la quasi-totalité des particules. En effet, des travaux antérieurs ont montré que les proportions dissoutes obtenues étaient identiques en comparant la digestion acide des échantillons (acides nitrique et perchlorique) et une acidification à pH 1, dans le cas des retombées atmosphériques (Garnaud *et al.*, 1999). Ces échantillons ont ensuite été filtrés à 0,45  $\mu\text{m}$  avant d'être stockés à l'obscurité à 4°C.

*Analyse des métaux traces.* Les échantillons de retombées atmosphériques sont analysés avec une torche à plasma à détection optique (ICP-AES Perkin Elmer Optima 3000) possédant un nébuliseur ultrasonique et une torche axiale. Ces deux éléments permettent l'obtention de limites de détection suffisamment basses pour la détermination des éléments traces. Un contrôle de la qualité des analyses a été effectué, durant ce travail, avec l'analyse de blancs de laboratoire (eau ultra pure acidifiée), de blancs de terrain (eau de rinçage des entonnoirs) et de 2 échantillons certifiés présentant des matrices similaires aux retombées atmosphériques : (a) NIST 1643d: "Trace elements in water", U.S. Department of commerce; (b) SPS – SW1 batch 105: "surface water", Spectra pure standards. Les résultats de ces étapes de validation ont été présentés par ailleurs (Azimi *et al.*, 2003).

## 3. Résultats et discussions

### 3.1. Flux de polluants

Les flux d'hydrocarbures et de métaux lourds présentés dans les deux paragraphes suivants ont été calculés en sommant pour chaque période de collecte les flux obtenus dans les phases dissoutes et particulaires.

### 3.1.1 Evolution spatiale

La Figure 1 présente les flux annuels ( $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) de retombées atmosphériques en hydrocarbures et métaux lourds à Paris, Créteil et Coulommiers. Les HAs totaux ( $\text{HA}_{\text{tot}}$ ) représentent la somme de tous les *n*-alcanes mesurés (*n*-C8 à *n*-C33) ainsi que le pristane et le phytane. Les HAPs totaux ( $\text{HAP}_{\text{tot}}$ ) représentent la somme des 16 HAPs de la liste prioritaire de l'agence de protection de l'environnement américaine (US-EPA). Concernant les polluants métalliques, une distinction a été effectuée entre les éléments considérés comme provenant principalement des sources terrigènes et les métaux lourds (ML) provenant majoritairement des sources anthropiques. En effet, Al et Fe sont considérés comme provenant majoritairement des couches supérieures de la croûte terrestre (Kim *et al.*, 2000; Pacyna and Graedel, 1995; Scudlark *et al.*, 1994; Taylor and McLennan, 1995). Ainsi, pour ces deux éléments, nous avons fait la somme des flux de chacun (Al&Fe). Les flux de ML ont été calculés en sommant les flux des 13 éléments analysés (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Mn, Pb, Sb, Sr, V, Ti et Zn). Pour chaque famille de polluants, les flux totaux de retombées ont été calculés en intégrant les flux mensuels. Le résultat obtenu a ensuite été extrapolé à l'année.

**$\text{HA}_{\text{tot}}$ .** Les flux de  $\text{HA}_{\text{tot}}$  sont de 33 ; 19 et 30  $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  respectivement à Paris, Créteil et Coulommiers (Figure 1). Le flux le plus élevé, mesuré à Paris, démontre l'impact des zones fortement urbanisées sur les retombées atmosphériques de  $\text{HA}_{\text{tot}}$ . Des résultats similaires ont été observés lors d'études sur les aérosols urbains menées au Caire en Egypte (Aboukassim and Simoneit, 1995) ainsi qu'à La Plata, en Argentine (Colombo *et al.*, 1999). Les flux de retombées d' $\text{HA}_{\text{tot}}$  mesurés sur le site de Coulommiers sont équivalents à ceux mesurés à Paris. Cependant, il semblerait que les flux obtenus sur ces 2 sites, bien que semblables, proviennent de sources distinctes suivant le site (urbain ou semi-rural). Les flux de  $\text{HA}_{\text{tot}}$  déterminés à Créteil sont plus faibles que dans les autres sites. Cette différence s'explique par un phénomène de dilution atmosphérique que subissent les hydrocarbures aliphatiques sur le site de Créteil. En effet, le collecteur placé sur ce site se trouve sur le toit de l'université dans une zone sujette à des vents importants car éloignée des bâtiments de hauteur semblable ou supérieure.

**$\text{HAP}_{\text{tot}}$ .** Les flux annuels de  $\text{HAP}_{\text{tot}}$  mesurés en milieux urbains étaient de 161 et 153  $\text{g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  à Paris et Créteil (Figure 1). Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs (Ollivon *et al.*, 2002) menés à Paris (5<sup>ème</sup> arrondissement) qui avaient mesurés des flux de  $\text{HAP}_{\text{tot}}$  compris entre 139 et 336  $\text{g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ . Des résultats similaires ont également été déterminés (de 73 à 401  $\text{g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) dans un site urbain du nord de la Grèce (Manoli *et al.*, 2000). Le flux total annuel mesuré en milieu semi-rural (Coulommiers) était de 100  $\text{g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ . Ce flux était jusqu'à 40 % inférieur à ceux déterminés en milieux urbains (Paris et Créteil). Ce résultat montre ainsi d'une part, l'impact des activités anthropiques sur les retombées atmosphériques de HAPs et, d'autre part, la probable dégradation de certains HAPs durant le transport atmosphérique de ces polluants.

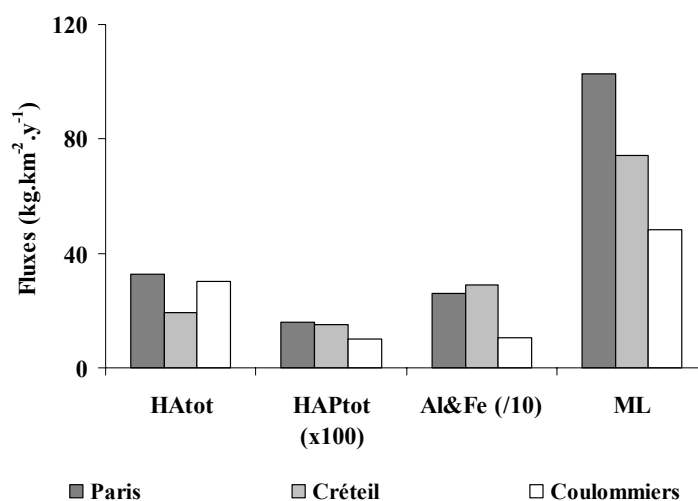


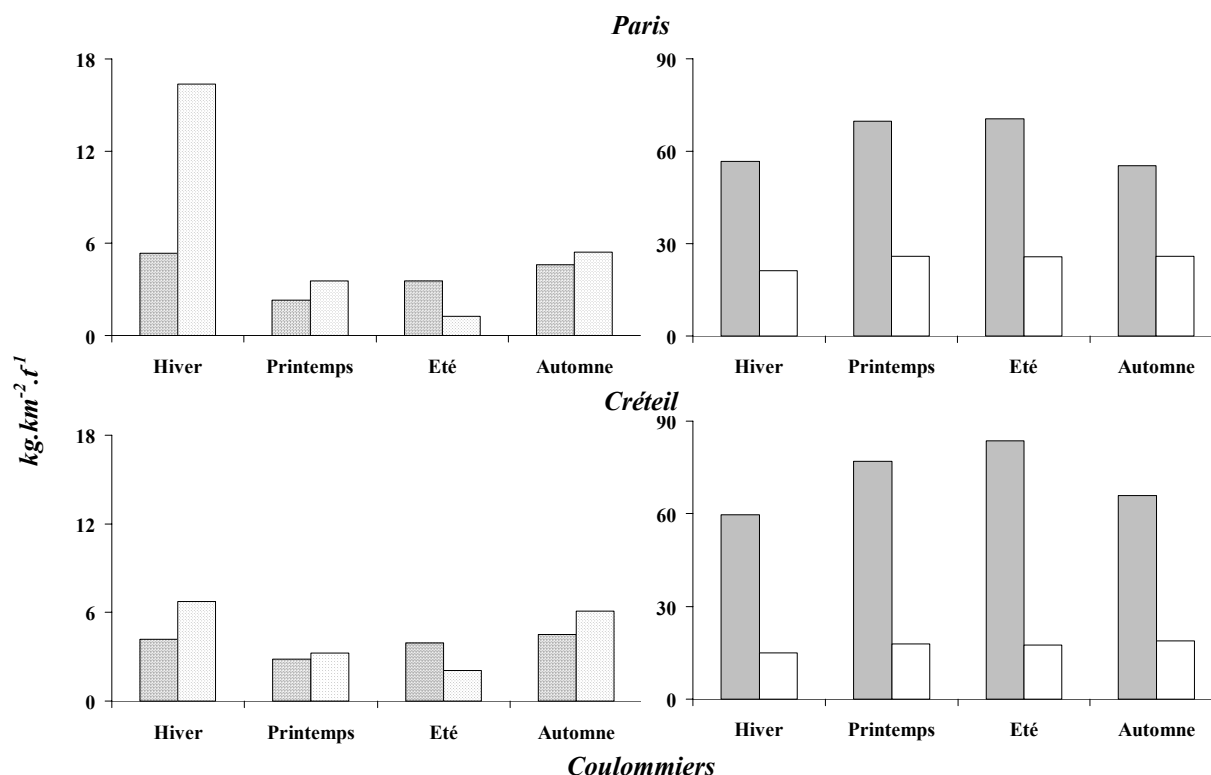
Figure 1. Flux de retombées atmosphériques totales ( $\text{g.ha}^{-1}.\text{j}^{-1}$ ) des  $\text{HA}_{\text{tot}}$ ,  $\text{HAP}_{\text{tot}}$ , Al&Fe et ML à Paris, Créteil et Coulommiers.

*Al&Fe* Les flux de retombées atmosphériques de Al et Fe étaient identiques sur les deux sites urbains et beaucoup moins élevés en milieu semi-rural (Figure 1). En effet, les flux déterminés à Paris, Créteil et Coulommiers étaient respectivement de 258 ; 291 et 107  $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ . Des résultats obtenus précédemment dans la région sont équivalents aux résultats obtenus en milieu urbain puisque le flux de Al&Fe était de 234  $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  à Créteil en 2000 (Azimi *et al.*, 2003). Les résultats en milieu semi-rural sont également en accord avec la littérature puisque les résultats obtenus dans cette dernière étaient comprises entre 33 et 139  $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  (Azimi *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2000). Il est à noter que le flux de Al&Fe était plus élevé en milieu urbain que celui déterminé en milieu semi-rural et ce, malgré la prédominance des sources naturelles pour ces éléments. Cette différence met en évidence la présence probable, en milieu urbain, d'une source anthropique de ces éléments.

*ML* Le flux annuel total en ML était de 103  $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  à Paris. Cette valeur était supérieure d'un facteur 1.5 et 2 respectivement à celles mesurées à Créteil et à Coulommiers (Figure 1). Les résultats trouvés dans la littérature sont compris entre 28 et 131  $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  en milieu urbain (Golomb *et al.*, 1997; Guieu *et al.*, 1997). Le flux mesuré en milieu semi-rural, quant à lui, semble légèrement supérieur aux données de la littérature en restant dans les mêmes ordres de grandeur. En effet, les flux déterminés en Mer du Nord (Belgique) et dans la région des Grands Lacs (USA) sont compris entre 27 et 29  $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  (Injuk *et al.*, 1998; Sweet *et al.*, 1998). La différence mesurée entre le flux urbain et rural montre l'impact des zones fortement urbanisées sur les retombées atmosphériques de ML, principalement à Paris et dans une moindre mesure, à Créteil.

### 3.1.2 Variations saisonnières

La Figure 2 présente les variations saisonnières de  $\text{HA}_{\text{tot}}$ ,  $\text{HAP}_{\text{tot}}$ , Al&Fe et ML à Paris, Créteil et Coulommiers. Les résultats mensuels ont été agrégés de façon trimestrielle de la façon suivante : l'hiver comprend les périodes de collectes entre décembre et mi-mars, le printemps comprend les périodes entre avril et juin, l'été comprend les périodes entre juillet et mi-septembre et enfin, l'automne comprend les périodes allant de fin septembre à fin octobre. Deux périodes ont été prises en compte afin d'étudier les variations saisonnières : une période froide comprenant l'automne et l'hiver et une période chaude comprenant le printemps et l'été.



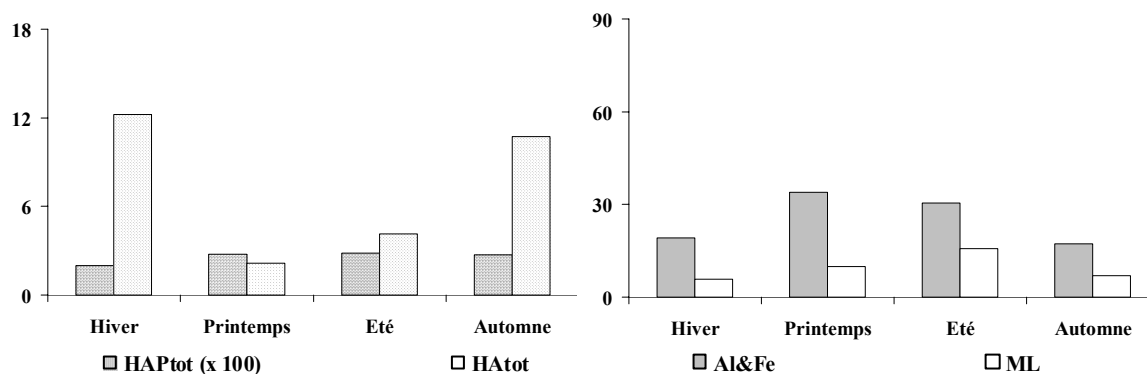


Figure 2. Variations trimestrielles des flux de retombées atmosphériques ( $\text{kg.km}^{-2}.\text{t}^{-1}$ ) des HAtot, HAPtot, Al&Fe et ML à Paris, Créteil et Coulommiers

**HAtot.** Les variations saisonnières trimestrielles des flux de retombées atmosphériques de HAtot semblent être similaires sur l'ensemble de la région Ile-de-France. En effet, les flux mesurés durant les périodes froides compris entre 4,6 et 22,8  $\text{kg.km}^{-2}.\text{t}^{-1}$  sont supérieurs aux flux de périodes chaudes compris entre 1,3 et 5,5  $\text{kg.km}^{-2}.\text{t}^{-1}$ . Cette différence semble significative puisque les flux durant les périodes froides sont 5, 2 et 4 fois supérieurs à ceux de périodes chaudes respectivement à Paris, Créteil et Coulommiers. Ces résultats sont en accord avec la littérature puisque, par exemple, les études menées dans la région de Miami (USA) ont montré que les flux hivernaux étaient 2 fois plus élevés que les flux estivaux (Lang *et al.*, 2002).

**HAP<sub>tot</sub>.** Les deux sites urbains possèdent des flux trimestriels de HAP<sub>tot</sub> similaires. En effet, ces flux durant les périodes chaudes sont compris entre 23 et 36  $\text{kg.km}^{-2}.\text{t}^{-1}$  et entre 28 et 39  $\text{kg.km}^{-2}.\text{t}^{-1}$  à Paris et Créteil alors que durant les périodes froides, ces flux étaient respectivement compris entre 46 et 54  $\text{kg.km}^{-2}.\text{t}^{-1}$  et entre 42 et 45  $\text{kg.km}^{-2}.\text{t}^{-1}$ . Une différence de comportement saisonnier apparaît alors puisque ces deux sites urbains ont des flux hivernaux de HAP<sub>tot</sub> supérieurs aux flux estivaux d'un facteur 1,5. Ce comportement saisonnier des flux de HAP<sub>tot</sub> a déjà été observé en zone urbaine en Angleterre et à Paris (Halsall *et al.*, 1997; Ollivon *et al.*, 2002). Partant de l'hypothèse que le flux de HAP<sub>tot</sub> estival est principalement engendré par le trafic automobile et les industries et que, entre l'hiver et l'été, les charges émises par ces sources ne varient pas significativement, une part importante de l'augmentation hivernale semble provenir du chauffage urbain. Le flux de HAP<sub>tot</sub> à Coulommiers ne montre aucune variation saisonnière, ce qui tend à prouver l'impact hivernal du chauffage en milieu urbain dans la mesure où ce dernier agit de façon beaucoup moins significative sur les flux de HAP<sub>tot</sub> en milieu rural.

**Al&Fe.** Les flux trimestriels de déposition de Al&Fe à Paris, Créteil et Coulommiers étaient respectivement compris entre 57 et 70 ; 60 et 84 et 19 et 34  $\text{kg.km}^{-2}.\text{t}^{-1}$ . Le calcul de la moyenne ( $\pm$  écart type) des flux durant les périodes printemps / été et automne / hiver conduit au résultat suivant : une augmentation des flux prononcée durant la période chaude. En effet, les moyennes calculées étaient respectivement de  $70 \pm 1$  ;  $80 \pm 5$  et  $32 \pm 3$   $\text{kg.km}^{-2}.\text{t}^{-1}$  durant la période chaude et  $56 \pm 1$  ;  $63 \pm 5$  et  $18 \pm 2$   $\text{kg.km}^{-2}.\text{t}^{-1}$  durant la période froide à Paris, Créteil et Coulommiers. Le facteur d'augmentation entre ces deux périodes est similaire entre les deux sites urbains mais plus élevé en milieu semi-rural (1,26 et 1,28 à Paris et Créteil et 1,75 à Coulommiers). Ceci est probablement dû à l'augmentation de poussières atmosphérique durant les périodes moins humides (Kaya and Tuncel, 1997) causée par la remise en suspension des particules du sol. Des résultats similaires ont été observés sur 3 sites près de la baie de Chesapeake (USA) en 1990 (Scudlark *et al.*, 1994) et dans la région de la Mer du Nord (Belgique) en 1994 (Injuk *et al.*, 1998). De ce fait, le plus grand facteur d'augmentation obtenu à Coulommiers résulte probablement de l'activité agricole de cette région.

**ML** Les flux trimestriels de retombées atmosphériques de ML sont compris entre 21 et 26 et entre 15 et 19  $\text{kg.km}^{-2}.\text{t}^{-1}$  à Paris et Créteil, sans variation saisonnière significative. De plus, ces éléments, qui sont originaire de sources anthropiques à plus de 90 % (Kim *et al.*, 2000) ne sont corrélés ni à Al&Fe, ni à la pluviométrie de la région. En effet, les sources majoritaires de ces ML, qui sont l'industrie des métaux non ferreux, les usines d'incinération, les usines thermiques et le trafic

automobile (Pacyna and Graedel, 1995) semblent émettre de façon constante durant toute l'année. Cependant, les résultats obtenus à Coulommiers compris entre 5 et 16 kg.km<sup>-2</sup>.t<sup>-1</sup>, montrent une variation saisonnière, marquée par une augmentation des flux durant le période chaude. La météorologie de la région et les processus physiques semblent plus à l'origine de cette augmentation qu'une augmentation propre des flux à l'émission. La hauteur des zones de convection et les plus faibles pluviométries augmentent les charges poussiéreuses durant les périodes chaudes (Scudlark *et al.*, 1994 ; Sweet *et al.*, 1998). En effet, le faible taux d'humidité engendré par cette faible pluviométrie engendre la remise en suspension des particules du sols qui sont chargées en ML (Sweet *et al.*, 1998).

## 3.2. Signature des polluants

### 3.2.1 Evolution des signatures des hydrocarbures

En considérant le fait que les distributions des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques varient en fonction des sources, l'études des variations spatiales et temporelles des signatures en hydrocarbures dans les dépôts totaux ont permis de déterminer leurs principales sources. Les rapports obtenus pour les hydrocarbures aliphatiques permettent principalement la différenciation des sources pétrolières et des sources biologiques alors que les ratios obtenus avec les HAP distinguent les sources pétrolières et pyrolitiques. Dans cette partie, les évolutions spatiales et temporelles des signatures hydrocarbonées ne concernent que la fraction particulaire des retombées totales. L'éviction de la fraction dissoute n'engendre aucune perte d'information puisque les deux fractions possèdent les mêmes signatures.

*HA.* Les *n*-alcanes contenant de 8 à 33 atomes de carbones ainsi que les isoprénoides pristane et phytane ont été identifiés dans les retombées atmosphériques. La Figure 3 présente la distribution des *n*-alcanes et des isoprénoides dans les particules collectées dans les retombées atmosphériques totales durant les 4 saisons. Aucune variation significative n'a été décelée entre les trois sites : une allure bi-modale était évidente avec une première bosse centrée autour des *n*-alcanes *n*-C27/*n*-C29/*n*-C31 (*n*-C29 étant déterminé comme le plus souvent majoritaire (Tableau 1)) et une autre bosse, minoritaire, autours des *n*-alcanes *n*-C17/*n*-C18/*n*-C20. La prédominance des *n*-alcanes lourds (nombre de carbones > 20) fut également soulignée par les ratios hydrocarbures lourds / hydrocarbures légers compris entre 0,04 to 0,5 (Tableau 1). L'abondance des *n*-alcanes lourds combinée à la prédominance des *n*-C29 (illustré par les ratios *n*-C17/*n*-C29 compris entre 0,03 et 0,71 (Tableau 1)) montre une importante contamination biologiques, comme par exemple, les plantes en milieu rural comme en milieu urbain (Colombo *et al.*, 1989; Moreda *et al.*, 1998). La source biologique des HAs peut également être déterminée par l'utilisation du ratio correspondant au rapport entre les hydrocarbures aliphatiques au nombre de carbones impairs et ceux au nombre de carbones pairs (« Carbon Preference Index », CPI). Le ratio *n*-C16 (somme des *n*-alcanes / C16) a, lui aussi, pour objectif la distinction biologique / pétrolier. Il est fondé sur le même principe que le CPI à savoir que l'on observe une abondance de *n*-alcanes impairs pour les sources biologiques et pairs pour les sources pétrolières. Le ratio *n*-C16 est généralement grand ( $\approx 50$ ) dans les échantillons de provenance biologique et moins conséquent pour les échantillons pétroliers ( $\approx 15$ ) (Colombo *et al.*, 1989). Les valeurs du CPI autour de 1 sont typiques de sources pétrolières alors que des valeurs plus grandes (3-5) sont caractéristiques des sources biologiques (Bomboi and Hernandez, 1990; Bouloubassi and Saliot, 1993; Wang *et al.*, 1997).

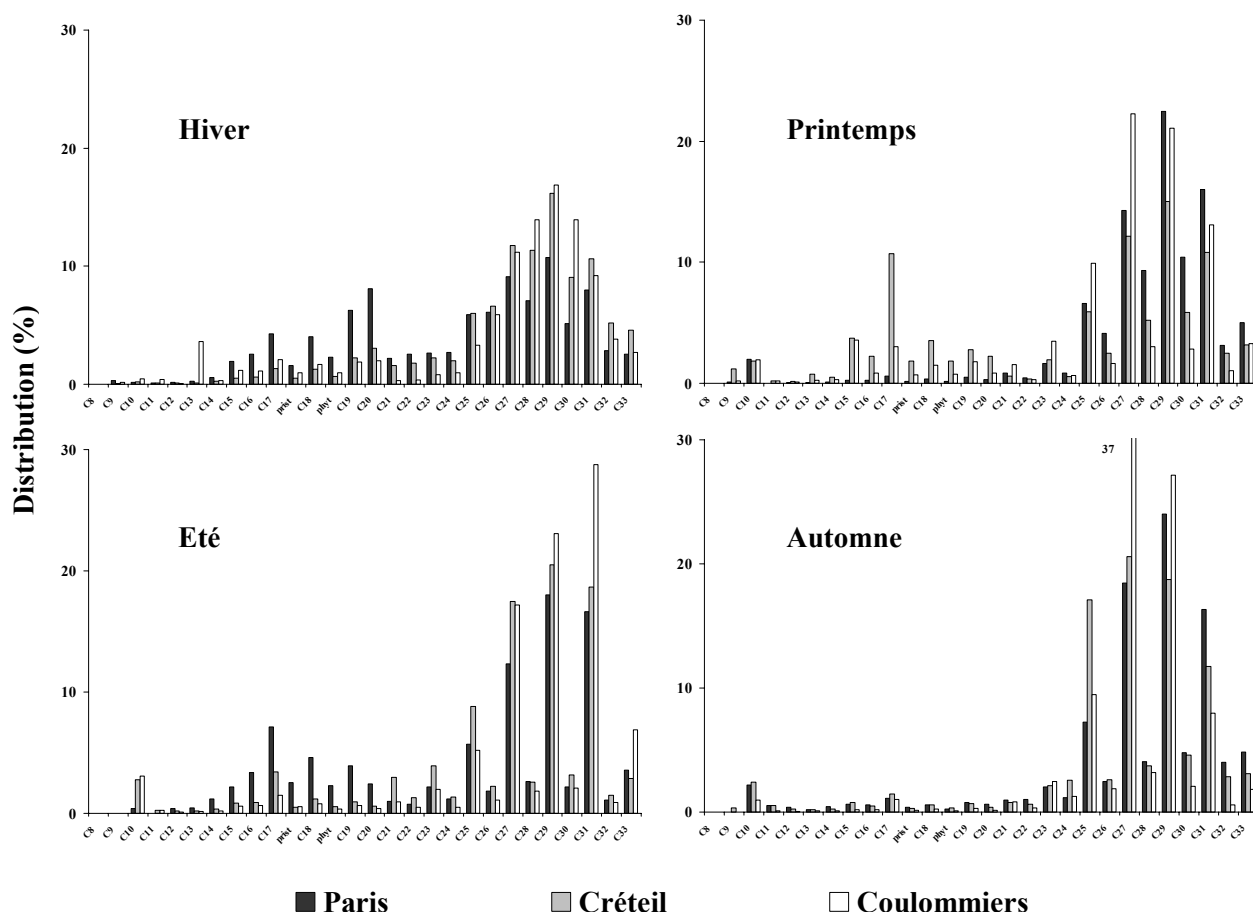


Figure 3. Distribution des *n*-alcane contenus dans les fractions particulières des retombées atmosphériques totales collectées à Paris, Créteil et Coulommiers durant les 4 saisons.

Le Tableau 1 montre que les échantillons de retombées atmosphériques étaient caractérisés par des valeurs de *n*-alcane / *n*-C16 élevées, c'est à dire comprises entre 30 et 200, et un CPI supérieur à 1. Ainsi, la prédominance des impairs / pairs confirme la contribution marquée des apports biologiques à la contamination en hydrocarbures aliphatiques des retombées atmosphériques en milieu urbain et rural. Ce résultat est en accord avec la littérature puisque beaucoup d'auteurs ont identifié les apports biologiques comme majoritaires en milieux urbains et ruraux (Gogou *et al.*, 1996; Simoneit *et al.*, 1991). Colombo *et al.* (1999) a même évalué la contribution biologique des particules atmosphériques entre 34 et 96 %. Cependant, sur les 2 sites urbains, la distribution des hydrocarbures aliphatiques montre une contamination anthropique. En effet, les collectes effectuées à Paris durant l'hiver et l'été et à Créteil durant le printemps montrent une fraction élevée des *n*-alcane de C15 à C23 (Figure 3). L'abondance de ces composés, considérés par beaucoup d'auteurs comme indicateurs des sources pétrolières (Colombo *et al.*, 1989; Simoneit, 1985), indique la contribution des huiles imbrûlées provenant du trafic automobile à la pollution en hydrocarbures dans les dépôts atmosphériques. De plus, 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 M. A. et Rowland S. J., 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 (Wang Z. *et al.*, 1997). 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 pétrolières comme les huiles automobiles on note la présence d'une bosse (Colombo *et al.*, 1989 ; Wang Z. *et al.*, 1999). Ainsi, l'importance relative de l'UCM, exprimée par le ratio des composés non résolus et des composés résolus (UCM/R), est communément utilisé comme un critère de détermination des sources. Durant ces travaux, suivant les



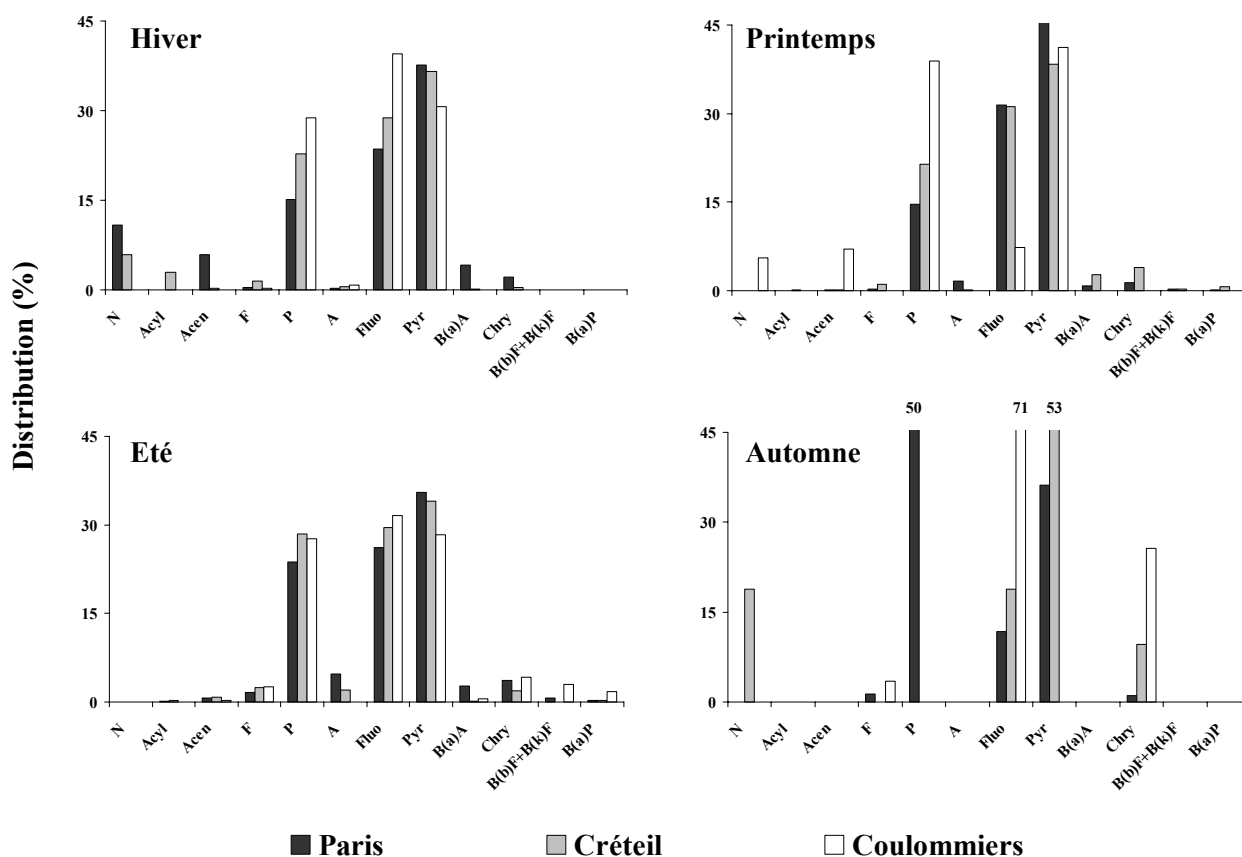
saisons, les ratios UCM/R déterminés sont respectivement compris entre 2 et 10, 2 et 7 et 1 et 3 à Paris, Créteil et Coulommiers (Tableau 1). Ces résultats, confirment que dans le cas de Paris et dans une moindre mesure à Créteil, les apports pétroliers contribuent à la contamination en hydrocarbures dans les retombées atmosphériques totales. Cependant, ces apports pétroliers semblent négligeables en milieu rural.

Tableau 1. Valeurs des ratios caractéristiques des HAs, obtenus à Paris, Créteil et Coulommiers durant chaque saison.

	Paris				Créteil				Coulommiers				
	H	P	E	A	H	P	E	A	H	P	E	A	
HA	HAM	C29	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
	n-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
HAPs	HAPM	Pyr	Pyr	Pyr	P	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Fluo	Pyr	Fluo	Fluo
	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
	Sub/Par.	0,35	0,05	0,11	0,04	0,34	0,08	0,15	0	0	0	0,03	0
ML	Fe/Al	1,99	1,85	1,97	2,10	1,82	1,76	1,36	1,71	0,99	1,19	1,28	1,53
	Zn/Cu	3,04	3,85	3,79	2,53	2,53	2,31	1,76	0,93	10,35	7,85	2,16	1,69
	Cu/Sb	8,99	11,74	26,88	28,34	12,45	16,18	31,02	23,56	2,27	110,64	88,24	7,82

**Concernant les saisons** : H=hiver ; P=printemps ; E= été ; A=automne. **Concernant les alcanes** : HAM=Hydrocarbures aliphatiques majoritaires; LMW/HMW=Hydrocarbures légers ( $\leq 20$  carbones)/Hydrocarbures lourds ( $> 20$  carbones); UCM=unresolved complex mixture. **Concernant les HAPs** : HAPM= HAPs Majoritaires; LMW/HMW=HAPs légers (2-3 cycles)/HAPs lourds (4-6 cycles); Sub./Par.=Composés substitués / Composés parents.

**HAP** Les 16 HAPs considérés comme toxiques par l'agence de protection de l'environnement américaines (US-EPA) ainsi que leurs dérivés substitués ont été mesurés dans les retombées atmosphériques. Les distributions des HAPs parents dans la fraction particulaire obtenus sur les 3 sites de la région parisienne ont été représentés sur la Figure 4 pour les 4 saisons. Les valeurs des ratios caractéristiques obtenus pour ces distributions sont résumées dans le Tableau 1. Premièrement, Quel que soit le site considéré, la distribution globale des HAPs est caractérisée par la prédominance des HAP lourds. En effet, excepté les cas de Paris durant le printemps et Coulommiers durant l'automne, tous les ratios des HAPs légers / HAPs lourds (LMW/HMW) étaient inférieurs à 0,5 (Tableau 1). Cette prédominance des composés lourds indique une origine pyrolitique de la pollution en HAPs car beaucoup d'auteurs ont montré l'abondance des composés lourds dans ce type de contamination alors que les composés légers étaient la signature des sources pétrolières (Soclo *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 1999; Yang *et al.*, 1998; Zheng and Wan, 1997). Deuxièmement, le phénanthrène (P), le fluoranthène (Fluo) et le pyrene (Pyr) ont été identifiés comme composés majoritaires dans tous les cas (Figure 4).



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, I P=indeno(1,2,3-cd)pyrene, DahA=dibenzo[a,h]anthracene, Bper=benzo[ghi]perylene.

Figure 4. Distribution des HAPs dans la fraction particulaire des retombées atmosphériques collectées à Paris, Créteil et Coulommiers durant chaque saison de l'année.

En fonction des saisons, la somme de ces 3 molécules comptent pour 76 à 98, 72 à 92 et 71 à 99 % de la totalité des HAPs mesurées respectivement à Paris, Créteil et Coulommiers. Cette prédominance des ces composés a déjà été démontrée sur d'autres sites urbains. Par exemple, le P, Fluo et le Pyr ont été les HAPs les plus fréquemment mesurés par Halsall *et al.* (2000) à Manchester (UK), par Polkowska *et al.* (2000) dans la région de Gdansk (Pologne), par Golomb *et al.* (2001) à Nahant (USA) ainsi que par Ollivon *et al.* (2002) à Paris. Cette prédominance confirme l'origine pyrolytique des HAPs atmosphériques qui proviennent des produits dérivés des combustions à haute température des HAPs légers (Khalili, 1995; Soclo *et al.*, 2000). L'impact des sources pyrolytiques a été également suggéré par la présence du chrysène (Chry) et du benzo[a]anthracène (BaA) qui sont les signatures caractéristiques des processus de combustions. (Moreda *et al.*, 1998; Soclo *et al.*, 2000). Ainsi, durant toute l'année, les processus de combustion apparaissent comme le mécanisme de formation des HAPs dans les polluants atmosphériques de la région parisienne. La prédominance de ces sources de HAPs semble être liée à la forte densité du trafic routier, et donc, des émissions des pots d'échappements automobiles dans la région. Parallèlement à ces sources mobiles, il existe d'autres sources, fixes, qui semblent être les autres voies d'introduction des HAPs dans l'environnement tel le chauffage urbain, diverses industries ou encore les usines d'incinérations. Cependant, le niveau de fond de la pollution en HAP sur la région parisienne reflète une part de pollution apportée par les sources pétrolières. Ainsi, la prédominance des HAPs substitués dans les sites urbain et semi rural, souligné par le ratio HAPs substitué / HAPs Parents compris entre 0,04 et 0,35 et entre 0 et 0,34 à Paris et Créteil indique la contribution de ces apports pétroliers. En effet, les HAPs provenant des sources pétrolières sont généralement abondant en composés substitués par rapport aux composés parents alors que la combustion introduit principalement des composés parents

uniquement (Yunker *et al.*, 1996; Zheng and Wan, 1997). Les sources pétrolières sur la région parisienne semblent être composées des émissions des huiles imbrûlées du trafic automobile.

### 3.2.2 Evolution des signatures métalliques

La Figure 5 présente la distribution de l'Al et du Fe ainsi que celle des autres métaux lourds étudiés à chaque saison et sur chaque site.

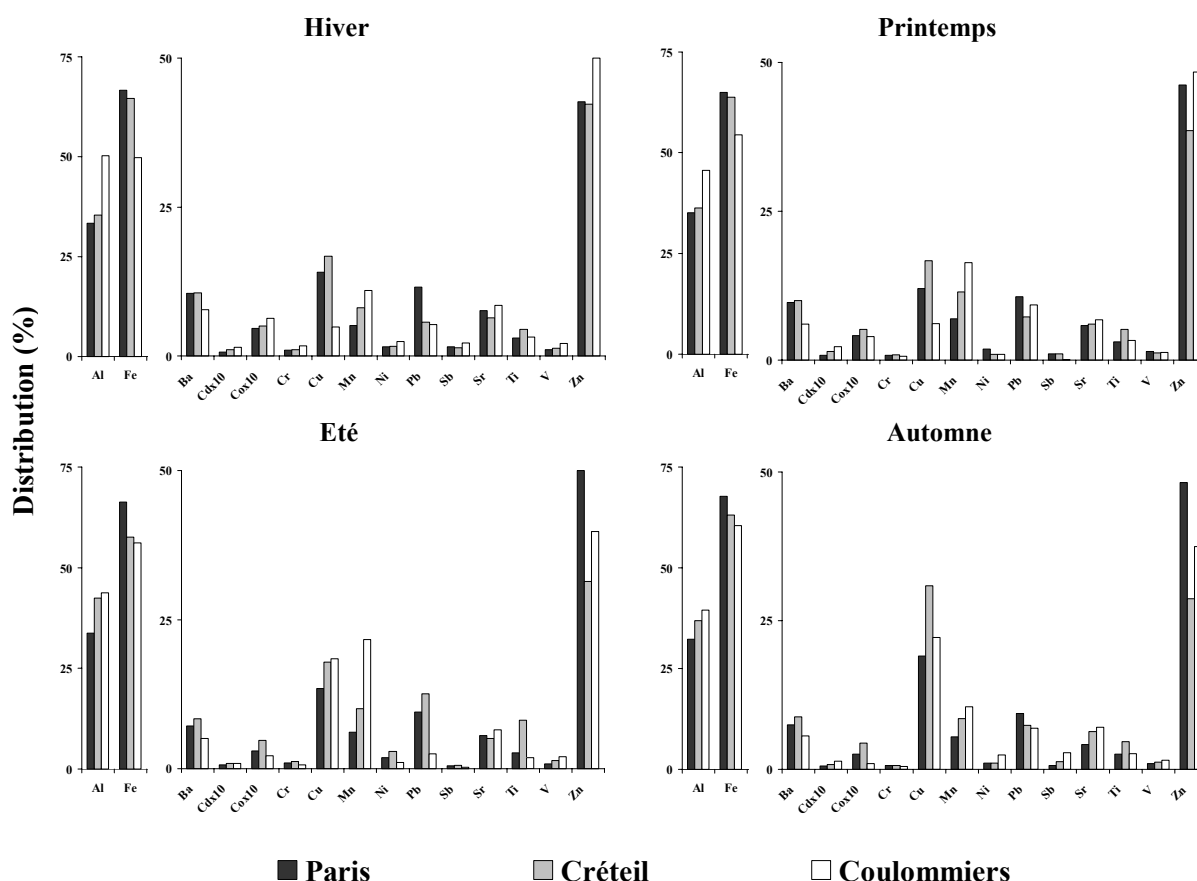


Figure 5. Distributions de l'Al et du Fe ainsi que des autres métaux lourds obtenus à Paris, Créteil et Coulommiers durant les 4 saisons de l'année.

**Al&Fe** L'étude des distributions de l'Al et du Fe a montré que ce dernier était majoritaire à Paris. Cette prédominance décroît à mesure que la distance avec le site de Paris augmentait. Cette décroissance est illustrée par les ratios Fe/Al (Tableau 1) compris entre 1,99 et 2,10, entre 1,36 et 1,82 et entre 0,99 et 1,53 respectivement à Paris, Créteil et Coulommiers. Ces résultats tendent à montrer la présence d'une source anthropique de ces éléments possédant un ratio Fe/Al plus élevé que les sources terrigènes. En effet, même si les quantités de Fe et d'Al présentes dans la croûte terrestre ou dans les sols sont très variables, leurs ratios semblent être toujours inférieurs à 1. Par exemple, Wedepohl (1995) a déterminé un ratio de 0,399 et Taylor et McLennan (1995) 0,84. Les ratios obtenus durant nos travaux sur les sites urbains ainsi que sur le site semi-rural ont été supérieurs aux ratios rapportés par la littérature, montrant l'impact de sources anthropiques sur les retombées atmosphériques.

Les variations saisonnières montrent une augmentation du ratio Fe/Al durant les périodes froides (automne et hiver) sur les deux sites urbains (Tableau 1). Cette augmentation est probablement induite par une augmentation de la proportion de Fe dans les particules atmosphériques de ces périodes. Or, il a été montré précédemment que les charges atmosphériques de poussière étaient de moindre importance durant l'hiver. Ainsi, il semblerait que, durant les périodes hivernales, certaines sources soient à l'origine de l'émission de particules atmosphériques chargée en Fe et donc d'origine anthropique. La présence d'une source anthropique en zones urbaines est confirmée par les résultats du ratio obtenu à Coulommiers. Sur ce site, le ratio Fe/Al est plus faible qu'à Paris et Créteil avec

même des valeurs égales à l'unité durant l'hiver qui sont très proches des valeurs obtenues pour les couches supérieures de la croûte terrestre (Taylor and McLennan, 1995)

*ML* L'abondance relative des métaux lourds semble avoir un comportement similaire sur l'ensemble des sites étudiés durant les 4 saisons de l'année 2002. En effet, le Zn, avec une abondance relative comprise entre 42 et 51, 29 et 42 et 30 et 50 % respectivement à Paris, Créteil et Coulommiers, est l'élément majoritaire (Figure 5). Six autres éléments ont une abondance relative comprises entre 2 et 30 % se classent dans l'ordre suivant :  $Cu \geq Mn > Pb \approx Ba \approx Sr > Ti$ . Enfin, les 6 derniers éléments ont une abondance relative inférieure à 2 % (Cd, Co, Cr, Ni, V and Sb). Il existe beaucoup de sources distinctes de métaux lourds en milieu urbain dont le trafic automobile, les sources industrielles ainsi que les usines thermiques. Par exemple, certains éléments tels Ba, Cd, Cu, Pb, Sb et Zn sont présents dans les composants automobiles, les déchets industriels ou encore dans les émissions atmosphériques des usines thermiques et d'incinérations (Alloway, 1990). Cependant, l'augmentation du trafic automobile durant ces dernières années combinée au développement de véhicules de plus en plus puissants a beaucoup contribué à l'augmentation des émissions métalliques provenant du trafic routier par rapport aux autres sources (Weckwerth, 2001). Ainsi, l'importance relative du Zn dans les deux types de milieux (urbain et rural) semble marquer l'impact automobile (particules d'échappement, revêtements de freins et principalement l'usure des pneus) sur l'ensemble de la région parisienne (Li *et al.*, 2001; Sorme *et al.*, 2001; Sternbeck *et al.*, 2002; Weckwerth, 2001). Le cas du Cu est similaire à celui du Zn puisqu'il semble également provenir majoritairement du trafic automobile, émis principalement par l'usure des revêtements de freins et dans une moindre mesure par les émissions d'échappement des véhicules diesels (Sternbeck *et al.*, 2002; Weckwerth, 2001). Ainsi, le ratio Zn/Cu peut être utilisé comme signature caractéristique des particules provenant de l'usure des freins et donc, de façon plus général, comme signature caractéristique du trafic automobile. A l'exception de deux valeurs obtenus à Coulommiers (7,9 et 10,4), ce ratio est compris entre 0,9 et 3,9 (Tableau 1) pour l'ensemble des données de retombées atmosphériques obtenus. Des travaux récents menés à Gothenburg en Suède ont mis en exergue un ratio Zn/Cu de l'ordre de 2 pour la signature automobile. Le ratio Cu/Sb peut également être utilisé comme marqueur automobile puisque de même que le Zn et le Cu, le Sb est majoritairement émis par l'usure des revêtement de freins. De plus, des travaux antérieurs ont montré (Sternbeck *et al.*, 2002) que le ratio Cu/Sb provenant des sources automobiles était inférieurs à 10, d'une part, et surtout qu'il était au moins 10 fois inférieur au même ratio obtenu dans les échantillons de sols des couches supérieures de la croûte continentale. Les valeurs de ratios obtenus durant ces travaux sont compris entre 9 et 30 ; 12 et 30 à Paris et Créteil montrant l'impact du trafic automobile sur les retombées atmosphériques des zones urbaines (Tableau 1).

L'étude combinée des doubles ratios Zn/Cu et Cu/Sb peut ainsi donner une première méthode d'approche dans la détermination des sources des particules atmosphériques. En effet, comme le montre la Figure 6, en considérant toutes les valeurs des ratios Zn/Cu et Cu/Sb obtenus durant chaque saison sur tous les sites nous pouvons distinguer un regroupement des points. La quasi totalité des valeurs de ratios obtenus est contenu entre deux valeurs seuils qui sont 30 pour le ratio Cu/Sb et 4 pour le ratio Zn/Cu.

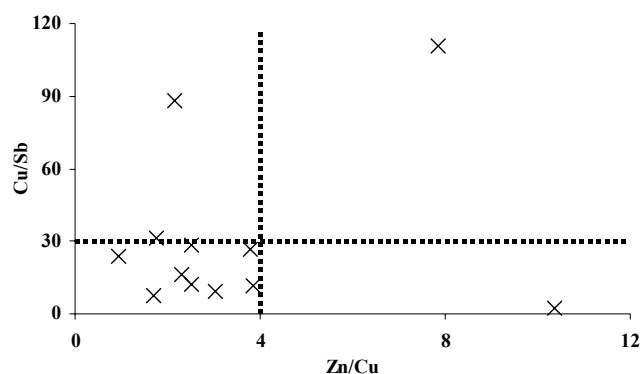


Figure 6. Double ratio Zn/Cu et Cu/Sb obtenus pour l'ensemble des données de retombées atmosphériques de Paris, Créteil et Coulommiers.

Les 3 exceptions obtenues sont des flux mesurés à Coulommiers qui semble subir l'impact des sources terrigènes sur les retombées atmosphériques métalliques puisque les valeurs du ratio Cu/Sb sont très variables, allant de moins de 10 à plus de 90 pendant la moitié de l'année. Ce phénomène semble être confirmé par l'étude de la distribution du Mn sur ce même site (Figure 5). En effet, une fraction non négligeable de cet élément ( $\approx 50\%$ ) provient de sources terrigènes (Kim *et al.*, 2000) et semble contribuer à l'augmentation de la part relative de cet élément durant les périodes plus poussiéreuses du printemps et de l'été.

## 4. Conclusions

L'étude quantitative des micro-polluants (27 hydrocarbures aliphatiques, 16 hydrocarbures aromatiques et 15 métaux lourds) a démontré l'impact non négligeable des zones urbaines sur les retombées atmosphériques de l'ensemble de ces polluants. L'étude des variations saisonnières a montré, quant à elle, l'augmentation des flux d'hydrocarbures durant les périodes froides (automne et hiver). Durant ce même temps, les flux de Al et Fe se comportent de la façon inverse avec une diminution durant les périodes froides et une augmentation durant le printemps et l'été. Cette variation est probablement due à l'augmentation des poussières atmosphériques durant les périodes estivales. Les autres métaux lourds n'ont subi aucune variation saisonnière significative durant l'année, montrant une constance des sources de ces éléments. L'approche qualitative menée sur les résultats de retombées atmosphériques a permis de mettre en évidence un impact marqué des sources biologiques sur la contamination en hydrocarbure aliphatique sur l'ensemble de la région parisienne avec, tout de même, une forte contribution des sources pétrolières en zone urbaine. Les HAPs ont montré la prédominance des sources pyrolytiques sur l'ensemble de la région parisienne (prédominance du P, Fluo et Pyr) avec une influence marquée de l'automobile en zone urbaine (présence de BaA et Chry). L'étude des distributions de Al et Fe ainsi que des autres métaux lourds a mis en évidence (1) la présence d'une source de Fe en milieu urbain et (2) le trafic routier comme source majoritaire des métaux lourds sur la région parisienne.

## 5. Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier vivement P. Ansart (CEMAGREF) ainsi que madame la directrice de l'école Sainte-Geneviève (Paris, 4<sup>ème</sup> Arr<sup>l</sup>) pour leur aide durant ces travaux. Les analyses métalliques ont été réalisées avec l'aide de R. Losno et J.-L. Colin (LISA).

## 6. Références

- Aboukassim, T. and 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 & Bioavailability*. 339p. Wiley, John and Sons, London.
- Azimi, S., Ludwig, A., Thévenot, D.R. and Colin, J.-L., 2003. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *The Science of the Total Environment* In press,
- Bilos, C., Colombo, J.C., Skorupka, C.N. and 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. and Hernandez, A., 1990. Hydrocarbons in urban runoff: their contribution to the wastewaters. *Water research* 25, 557-565.
- Bouloubassi, I. and Salot, A., 1993. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta* 16, 145-161.
- Colombo, J.C., Landoni, P. and 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. and 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. and 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.
- Garnaud, S., Mouchel, J.-M., Chebbo, G. and Thévenot, D.R., 1999. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *The Science of the Total Environment* 235, 235-245.
- 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 coastalwaters. *Atmospheric Environment* 35, 6245-6258.
- Golomb, D., Ryan, D., Eby, N., Underhill, J. and Zemba, S., 1997. Atmospheric deposition of toxic onto Massachusetts Bay-I. Metals. *Atmospheric Environment* 31, 1349-1359.
- 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)* 4, 1816-1824.
- Gough, M.A., Rhead, M.M. and Rowland, S.J., 1992. Biodegradation studies of unresolved complex mixture of hydrocarbons: model UCM 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.
- Guieu, C., Chester, R., Nimmo, M., Martin, J.-M., Guerzoni, S., Nicolas, E., Mateu, J. and 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. 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.
- Injuk, J., Van Grieken, R. and 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.
- Kaya, G. and 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. and Church, T.M., 2000. Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake and Delaware Bays. *Atmospheric Environment* 34, 3437-3444.
- 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.
- Lawlor, A.J. and Tipping, E., 2003. Metals in bulk deposition and surface water at two upland locations in northern England. *Environmental Pollution* 121, 153-167.
- Li, X., Poon, C.S. and Liu, P., 2001. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Applied Geochemistry* 16, 1361-1368.
- Manoli, E., Vousta, D. and 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. and 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. and Garban, B., 2002. Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France. *Atmospheric Environment* 36, 2891-2900.

- Pacyna, J.M. and Graedel, T.E., 1995. Atmospheric emissions inventories: status and prospects. *Ann. Rev. Energy Environment* 20, 265-300.
- Polkowska, Z., Kot, A., Wierowski, M., Wolka, L., Wolowska, K. and Namiesnik, J., 2000. Organic pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gdansk, Poland. *Atmospheric Environment* 34, 1233-1245.
- Schauer, J.J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A. and 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. and 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 reconciliations. *Intern. 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. *Atmospheric environment* 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. *Marine Pollution Bulletin* 40, 387-396.
- Sorme, L., Bergback, B. and Lohm, U., 2001. Goods in the anthroposphere as a metal emissions source-a case study of Stockholm, Sweden. *Water, Air, and Soil Pollution Focus* 1, 213-227.
- Sternbeck, J., Sjodin, A. and Andreasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment* 36, 4735-4744.
- Sweet, C.W., Weiss, A. and 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. and 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. and 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. and Page, D.S., 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A* 843, 369-411.
- Weckwerth, G., 2001. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmospheric Environment* 35, 5525-5536.
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217-1232.
- Wu, Z.Y., Han, M., Lin, Z.C. and Ondov, J.M., 1994. Chesapeake Bay atmospheric deposition study, Year 1: sources and dry deposition of selected elements in aerosol particles. *Atmospheric Environment* 28, 1471-1486.
- Yang, H.H., Lee, W.J., Chen, S.J. and 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. and 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. and 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.