N° d'ordre : 4504

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PREPAREE A

L'INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Par Johany RINGUET

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENT

Dérivés oxygénés et nitrés des hydrocarbures aromatiques polycycliques (OHAP/NHAP) en phase particulaire : granulométrie et devenir dans l'atmosphère (formation/dégradation)

Soutenance le : 29 mars 2012

Devant la commission d'examen formée de :

Mme Hélène BUDZINSKI	- Directeur de recherche CNRS – Université Bordeaux 1	Présidente
M. Jean-Luc BESOMBES	- Professeur – Université de Savoie	Rapporteur
M. Denis PETITPREZ	- Professeur – Université de Lille 1	Rapporteur
M. Nicolas MARCHAND	- Maître de Conférences – Université de Provence	Examinateur
M. Davide VIONE	- Professeur associé – Université de Turin	Examinateur
Mme. Eva LEOZ-GARZIANDIA	- Ingénieur – INERIS – Verneuil-en- Halatte	Responsable de thèse
M. Eric VILLENAVE	- Professeur – Université Bordeaux 1	Directeur de thèse

Résumé

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont des polluants dont la concentration est réglementée dans l'air ambiant, en raison de leurs caractères cancérigène et/ou mutagène. Ces composés, émis lors de combustions incomplètes, peuvent réagir dans l'atmosphère avec les principaux oxydants atmosphériques pour former des dérivés oxygénés (OHAP) et nitrés (NHAP), dont la toxicité est potentiellement encore plus importante. Dans ce contexte, ce travail a été réalisé par la combinaison de deux approches complémentaires : études de réactivité en atmosphère contrôlée et études de terrain, afin de mieux comprendre le devenir (formation/dégradation) de ces composés dans l'atmosphère. Ainsi, des particules naturelles, prélevées dans l'air ambiant, ont été exposées en réacteur à différents oxydants atmosphériques (O_3, OH et NO_2/O_3). Les résultats montrent la dégradation effective des HAP et le benzo[a]pyrène, seul HAP réglementé aujourd'hui en Europe, apparait comme le composé le plus réactif. De plus, la formation significative de OHAP et NHAP a été mise en évidence, même si les quantités observées sont trop faibles pour boucler le bilan de masse, illustrant la formation de produits non détectés/détectables dans ce travail. La dégradation des HAP ayant été démontrée sur des particules naturelles, la question du lieu majoritaire de dégradation (atmosphère/support de prélèvement) a été étudiée au cours de différents échantillonnages atmosphériques, mettant en parallèle des préleveurs équipés ou non de pièges à ozone de type dénudeur. Ces études, bien que n'ayant pas permis de répondre définitivement à cette question, ont montré la formation de certains dérivés de HAP sur les supports d'échantillonnage. Suite à ces conclusions, des mesures ont été déployées sur le terrain, sur des sites de typologies différentes dans la région parisienne. Les concentrations en HAP, OHAP et NHAP mesurées se sont avérées 10 fois plus importantes sur un site trafic que sur un site périurbain. De plus, les différentes espèces mesurées sur chacun des sites ont montré que, contrairement aux HAP et OHAP, les NHAP majoritaires différaient selon la typologie du site. Ainsi, le site trafic a été identifié comme étant majoritairement influencé par des sources primaires, à l'opposé du site périurbain sur lequel les espèces secondaires étaient plus abondantes. Les études granulométriques ont montré que la distribution en taille des OHAP et NHAP particulaires était liée à leurs origines (primaire/secondaire). De plus, les OHAP et NHAP apparaissent associés à 85 % à la fraction la plus fine de l'aérosol (D_p < 2,5 µm), accentuant l'intérêt de leur étude d'un point de vue sanitaire. Enfin, la combinaison de l'étude de la distribution granulométrique de certains composés identifiés comme primaire ou secondaire, à celle des profils chimiques des NHAP ou OHAP, a permis de proposer des pistes quant à l'origine majoritaire de ces familles de composés dans l'air ambiant.

Abstract

Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) concentrations are regulated in ambient air because of their mutagenic and carcinogenic properties. They are largely emitted by combustion processes and may react with main atmospheric oxidants to form oxygenated (OPAH) and nitrated (NPAH) derivatives, which can be more toxic than their parent PAHs. In this work, PAH derivatives were studied using the combination of two complementary approaches: laboratory reactivity experiments in controlled conditions and field studies, in order to better understand their source and fate in the atmosphere. Reactivity study of PAHs adsorbed on natural particles was carried out by exposing ambient particles to atmospheric oxidants (O_3, OH and NO_2/O_3) in appropriate reactors. Large decays of PAH concentrations were observed, benzo[a]pyrene (B[a]P, which is the only regulated PAH in Europe), appearing as the most reactive. The formation of OPAHs and NPAHs was showed. Nevertheless, quantities of both NPAHs and OPAHs formed were not sufficient to explain the total amount of PAHs that react, highlighting the formation of other compounds, not detected in this work. PAH degradation may occur in the atmosphere during the transport of air masses or directly on the filter during the sampling. The study of the major degradation processes was performed during field studies, using two high volume samplers, one being equipped with an ozone scrubber. Even if, results were not enough to clearly conclude about the relative importance of both degradation processes, the significant formation of some PAH derivatives on the sampling filter was observed. Then, field campaigns were led on different typologies of sampling sites around Paris. PAH, OPAH and NPAH concentrations were about ten times higher at traffic site than at the suburban one. Moreover, for both OPAHs and PAHs, the major compounds were similar at both sites, in contrary to the case of NPAHs that appeared different. The traffic site appeared strongly influenced by primary emissions, whereas high amounts of secondary species were quantified at suburban site. Particle size distribution of OPAHs and NPAHs showed their strong association to the finest part of aerosols ($D_p < 2.5$ µm), highlighting the strong interest of this study considering sanitary impacts. Finally, the study of the particle size distribution of primary and/or secondary identified compounds, combined with chemical NPAH and OPAH profiles, allowed to provide indications about the major origin of PAH derivatives in the atmosphere.

Remerciements

Je tiens à remercier dans un premier temps Jean-Luc Besombes et Denis Petitprez, qui ont accepté de relire ce manuscrit et de rédiger le rapport dans un temps record. Egalement mes sincères remerciements vont à Hélène Budzinski, Nicolas Marchand et Davide Vione pour avoir pris le temps d'examiner mon travail, ainsi que pour la richesse des échanges que nous avons eus lors de ma soutenance.

Puis, mes remerciements s'adressent bien évidement à Eric Villenave pour avoir accepté d'encadrer ma thèse, mais également pour son accueil et son aide lors de mes déplacements à Bordeaux. Je tiens à remercier particulièrement Eva Leoz-Garziandia qui a été mon encadrante à l'INERIS pendant ces trois ans et demi. Je la remercie pour son aide et sa disponibilité (j'en profite pour remercier Groupwise aussi en passant…), mais également pour sa bonne humeur et sa confiance tout au long de ces années de thèse.

Je tiens à remercier ensuite toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler pendant ces trois années à l'INERIS. Je pense à Alexandre Albinet, qui bien qu'étant intervenu tardivement, m'a apporté une aide essentielle dans l'exploitation des données, la rédaction du manuscrit et des articles, malgré son codage que seul lui peut déchiffrer. Je pense également à Laura Chiappini avec qui j'ai beaucoup échangé sur des sujets scientifiques et autres, ce qui m'a permis de prendre de la hauteur et d'aborder les données d'une autre manière. Je tiens ensuite à remercier Olivier Favez et Caroline Rio qui ont accepté de prendre sur leur temps afin de relire des parties de mon manuscrit et avec qui j'ai passé de très bons moments. Il y a ensuite tous les gens du bâtiment 23, les « Techs du fond », Stéph, Nico, Adrien, Robin, Pascal et Denis, Séb Dieux et Yannick. Je pense aussi à l'équipe « eau », Bénédicte, Nathalie, Marie, Céline et Fabrizio, puis également à Florence, Serge, Fabrice M, Jean et Cécile pour son aide sur les calculs d'incertitudes (ce n'était pas gagné d'avance…). J'ai également une pensée pour Nathalie B, Amandine, les Brunos, Vincent et Fabrice G avec qui j'ai toujours eu des échanges très enrichissants sur le plan professionnel, personnel et sportif ! Je remercie de même tous les « gens du café » pour m'avoir désigné pas forcément de plein gré « Responsable café », rôle que j'ai honoré aussi longtemps que cela m'était possible. Je pense en particulier à Caro, Isaline, François, Valérie, Jessica, Anne-Sophie, Claudine, Guillaume, mon « frère jumeau » Marc et bien sûr Séb (qui peut flairer les viennoiseries depuis son bureau). Enfin pour terminer avec le bâtiment 23, j'ai une pensée pour Stéphanie qui a été ma collègue de bureau pendant la quasi-totalité de la thèse.

En sortant de ce si beau bâtiment, je tiens également à témoigner ma gratitude à RESA, et plus particulièrement Nadine Guillaumet pour les analyses de HAP, Didier Granier et Hugues Biaudet pour m'avoir mis à disposition les machines au pied levé. Mais il y a aussi tous les « anciens du 23 », Faustina, Karine, Christophe, Olivier LB, ainsi que Tanguy et bien sur Aurélien avec qui nous avons eu de longs échanges sur la dynamique des particules sphériques et l'interaction entre la physique et chimie des particules. Enfin et pour terminer avec l'INERIS, je remercie Benoit qui a toujours été là pour me donner un coup de main !

J'ai également une pensée pour les Bordelais, Pierre-Marie pour sa précieuse aide sur les essais de réactivité, Karyn qui a consenti à me faire des réservations machines dans des

délais parfois courts. Je pense aussi à tous les « non-permanents » avec qui j'ai partagé pas mal de bons moments, Fred, Amélie, Matthieu et toutes les autres connaissances plus ou moins éphémères que j'ai faites lors de mes séjours.

Sans oublier les personnes avec qui j'ai travaillé au cours des campagnes de terrain que j'ai réalisées et plus particulièrement Imad et Xtine qui ont été mes « formateurs » sur la campagne FORMES.

Je tiens à remercier également du fond du cœur toute ma famille qui m'a épaulé pendant ces années et qui est venue en nombre à ma soutenance, ma sœur et mes parents pour cet excellent pot de fin de thèse. Je remercie aussi mes amis qui bien que n'étant pas venus à ma soutenance et que je soupçonne de ne jamais avoir vraiment compris ce que je faisais, m'ont permis de me détendre et de passer de très bons moments en dehors de la thèse.

Pour terminer je remercie Pauline qui m'a soutenu, supporté, aidé, consolé, et tellement plus pendant cette période qui a pu être difficile, en particulier les derniers mois, que ce soit pour moi ou pour toi ! Cela aurait vraiment été très difficile sans toi, merci de tout mon cœur.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 3

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 11

I. L'ATMOSPHERE 13

I.1. Composition chimique de l'atmosphère 13

I.2. Les principaux agents oxydants 14

I.2.1. L'ozone 14

I.2.2. Les oxydes d'azote 15

I.2.3. Le radical hydroxyle 16

II. LA PHASE PARTICULAIRE 19

II.1. Origine des particules 19

II.2. Modes de formation 20

II.3. Impacts atmosphériques et sanitaires 22

II.3.1. Impacts atmosphériques 22

II.3.2. Impacts sanitaires 23

II.4. Composition chimique des particules atmosphériques 24

II.4.1. Les particules inorganiques 24

II.4.2. Les particules carbonées 25

III. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP) 28

III.1. Généralités et toxicité 28

III.2. Principales sources 30

III.3. Concentration atmosphérique et réglementation 32

III.4. Partition gaz/particule et granulométrie 33

III.4.1. Partition gaz/particule 33

III.4.2. Distribution granulométrique des HAP 34

III.5. Réactivité des HAP 35

III.5.1. La photolyse 36

III.5.2. Réactivité des HAP avec les oxydants atmosphériques 37

III.5.3. Artefacts de prélèvements 40

IV. LES DERIVES NITRES ET OXYGENES DES HAP 42

IV.1. Les HAP nitrés (NHAP) 42

IV.1.1. Généralités 42

IV.1.2. Sources 42

IV.1.2.1. Les NHAP primaires 42

IV.1.2.2. Les NHAP secondaires 43

IV.1.3. Partition gaz / particules et granulométrie 45

IV.1.3.1. Partition gaz / particules 45
IV.1.3.2. Granulométrie 46
IV.1.4. Aspects toxicologiques 47
IV.1.5. Réactivité 48
IV.1.5.1. Photodégradation des NHAP 48
IV.1.5.2. Oxydation chimique des NHAP 49
IV.2. Les HAP oxygénés (OHAP) 49
IV.2.1. Généralités 49
IV.2.2. Sources 50
IV.2.2.1. Les OHAP primaires 50
IV.2.2.2. Les OHAP secondaires 50
IV.2.3. Partition gaz / particules et granulométrie 51
IV.2.3.1. Partition gaz / particules 51
IV.2.3.2. Granulométrie 51
IV.2.4. Aspects toxicologiques 52
IV.2.5. Réactivité 52

V. OBJECTIFS 54

CHAPITRE 2 : SITES DE PRELEVEMENTS, MATERIELS ET METHODES 57

I. SITES DE PRELEVEMENTS 59
I.1. Le site urbain 59
I.1.1. Objectifs du programme de recherche « FORMES » 59
I.1.2. Description du site de prélèvement 60
I.2. Le site périurbain 61
I.2.1. Objectifs du programme de recherche « MEGAPOLI » 61
I.2.2. Description du site de prélèvement 62
I.3. Le site trafic 62
I.3.1. Objectifs de la campagne 62
I.3.2. Description du site de prélèvement 63
I.4. Les préleveurs utilisés 63
I.4.1. Préleveurs automatiques haut débit 63
I.4.2. Impacteur en cascade 64
I.4.3 Préleveur très haut débit 65
I.4.4. Autres appareils utilisés 66

II. TRAITEMENT DES ECHANTILLONS 67
II.1. Préparation des filtres 67
II.2. Extraction 67

II.3. Analyse des HAP 68
II.4. Purification des dérivés 69
II.5. Analyse des dérivés nitrés et oxygénés des HAP 70
II.6. Les « blancs » terrain, extraction, purification et analyse 71

III. LES ESSAIS DE DEGRADATION EN REACTEUR 73
III.1. Réactions avec l'ozone 73
III.2. Réactions avec les radicaux hydroxyles 75
III.3. Réactions avec l'ozone et le dioxyde d'azote combinés 76
III.4. Evaluation des pertes potentielles en HAP 77

IV. CALCUL D'INCERTITUDE 78

CHAPITRE 3 : ARTICLES 83
Article n°1 : Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de leurs dérivés oxygénés (OHAP) et nitrés (NHAP) adsorbés sur des particules naturelles exposées aux oxydants atmosphériques……...87
Article n°2 : Concentrations diurnes/nocturnes et sources des HAP, OHAP et NHAP en phase particulaire sur des sites trafic et périurbain dans la région de Paris (France)…..123
Article n°3 : Distribution en taille des dérivés nitrés et oxygénés des hydrocarbures aromatiques polycycliques (NHAP et OHAP) sur des sites trafic et périurbain d'une mégapole Européenne : Paris (France)……...167

CHAPITRE 4 : SYNTHESE……..….201

I. CONTEXTE – OBJECTIFS 203

II. METHODOLOGIE EMPLOYEE 206

III. ETUDE DE LA REACTIVITE DES HAP ET DE LEURS DERIVES OXYGENES ET NITRES EN LABORATOIRE 208
III.1. Les réactions en présence d'ozone 208
III.2. Les réactions en présence de radicaux hydroxyles 210
III.3. Les réactions en présence d'ozone et de dioxyde d'azote 212
III.4. Conclusions sur la réactivité 214

IV. ARTEFACTS DE PRELEVEMENT 216

V. RESULTATS DES ETUDES DE TERRAIN 223
V.1. Concentrations particulaires en HAP, OHAP et NHAP 223
V.2. Origines et devenir des HAP et de leur dérivés 226
V.3. Distribution en taille des OHAP et NHAP 230

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES……..239

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES……247

CURRICULUM VITAE……269

DERIVES OXYGENES ET NITRES DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (OHAP/NHAP) EN PHASE PARTICULAIRE : GRANULOMETRIE ET DEVENIR DANS L'ATMOSPHERE (FORMATION/DEGRADATION)

PARTICULATE OXYGENATED AND NITRATED POLYCYCLIC AROMATIC COMPOUNDS (NPAH/OPAH): SIZE DISTRIBUTION AND BEHAVIOUR IN THE ATMOSPHERE (FORMATION/DECAY)

INTRODUCTION

Une définition courante de la pollution atmosphérique est la modification des propriétés physico-chimiques de l'atmosphère causée par l'activité humaine. Elle a donc pour point de départ l'apparition de l'homme, et a certainement connue un premier « essor » lors de l'antiquité. En effet, des traces de cuivre anthropique ont été découvertes au Groenland dans des carottes glacières datant de - 2500 avant J.C. (Hong et al., 1996). C'est néanmoins au XIX^{ème} siècle, avec la révolution industrielle, que la qualité de l'air s'est fortement dégradée. Dès le milieu du vingtième siècle, et de façon plus marquée à partir des années 80, une forte volonté de réduire les émissions polluantes s'est constituée en Europe, suite à la prise de conscience des effets nocifs de la pollution atmosphérique. Malgré une diminution de ces émissions, la pollution de l'air demeure un facteur de risque sanitaire important, en particulier dans les pays les plus pauvres. Parmi les différents polluants atmosphériques, les particules fines jouent un rôle essentiel d'un point de vue sanitaire. En effet, au début des années 90, l'équipe de Dockery a mis en évidence, de façon claire, la relation existant entre la santé publique et la concentration en particules dans l'atmosphère (Dockery et al., 1992). Ces travaux ont démontré que des niveaux de particules élevés pouvaient être associés à un affaiblissement des fonctions respiratoires, ainsi qu'à des maladies chroniques du système pulmonaire. De plus, dans un récent communiqué de presse l'OMS chiffre à 2 millions le nombre annuel de décès prématurés dus à l'inhalation de particules atmosphériques (OMS, 2011).

De ce fait, en France, une loi visant à réglementer les niveaux de particules et autres polluants dans l'air a été promulguée en 1996 (Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie (LAURE)), permettant une mise en conformité des textes législatifs nationaux vis-à-vis des recommandations de l'Union Européenne. Suite à ce texte, la mise en place d'une surveillance continue de la qualité de l'air a été engagée grâce à la constitution d'un dispositif national se basant sur les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). La mission principale des AASQA est d'évaluer les niveaux de concentrations de divers polluants dans l'air et d'en informer la population. En outre, différentes directives européennes ont été mises en place dans les années 90 afin de définir des niveaux limites d'exposition des populations à différents polluants. La plupart de ces directives ont récemment été unifiées au sein de la Directive 2008/50/CE du Parlement Européen et du Conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe. L'une d'entre elle (2008/50/CE) concerne la matière particulaire dans l'air ambiant. Pour les PM_{10} (matière particulaire dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 10 µm) cette dernière impose une valeur limite de 40 $\mu g.m^{-3}$ en moyenne annuelle, ainsi qu'un seuil journalier de 50 $\mu g.m^{-3}$ à ne pas dépasser plus de 35 fois par an. Une majorité de pays européens dont la France sont aujourd'hui en contentieux avec la commission Européenne, en raison du non respect de ces valeurs limites. En France plusieurs programmes d'action

ont été proposés en Juillet 2010 sous la forme d'un « Plan Particules », avec pour objectif la réduction des émissions de particules dans l'air ambiant de 30 % d'ici 2015 dans les secteurs de l'industrie, du chauffage domestique et tertiaire, des transports, de l'agriculture et en cas de pics de pollution. Ce Plan Particules préconise également une valeur limite de 15 $\mu g.m^{-3}$ pour la concentration de fond des $PM_{2.5}$ à l'horizon 2015, proposition plus contraignante que celle de la Commission Européenne mais supérieure de 50% au seuil préconisé par l'OMS.

Si le lien entre les particules et leurs effets sur la santé est avéré, la distinction de la part de l'impact sanitaire attribuée aux particules elles-mêmes et de celle liée aux composés qu'elles véhiculent est encore difficile à établir. En effet, les particules atmosphériques sont constituées de nombreux composés chimiques organiques et/ou inorganiques. Parmi ces espèces chimiques, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ont largement été étudiés car ils présentent des propriétés cancérigènes et/ou mutagènes avérées (IARC, 1987). Dans de nombreux pays à travers le monde (Etats-Unis, Europe, Inde…) les HAP présents sur les particules de l'air ambiant font l'objet d'une surveillance. En Europe et donc en France, la IV^{eme} directive fille (2004/107/CE) (European Official Journal, 2005) impose aux états membres la surveillance de 7 HAP et une valeur cible de concentration sur les PM_{10} pour le benzo[a]pyrène (B[a]P) de 1 $ng.m^{-3}$ en moyenne annuelle a été définie (B[a]P choisit comme HAP représentatif du mélange des 7 HAP en raison de sa toxicité évidente et très importante). Cependant, le B[a]P (mais également d'autres HAP) est un composé extrêmement réactif que cela soit avec la lumière solaire, mais également avec les oxydants de l'atmosphère comme par exemple l'ozone. Cette réactivité semble induire une sous-estimation des concentrations atmosphériques mesurées en raison de la dégradation des HAP (B[a]P) par les oxydants atmosphériques au cours du prélèvement. Ainsi, le caractère significatif du B[a]P en tant que composé représentatif des HAP dans l'atmosphère est remis en question. De plus, les HAP sont couramment utilisés dans les méthodes d'identification et d'évaluation de l'influence des sources de combustion dans l'air ambiant, cette réactivité peut donc conduire à des résultats biaisés.

Les produits formés lors de réaction entre les HAP et différents oxydants gazeux (O_3, NO_2, radicaux libres…) sont essentiellement des dérivés nitrés et oxygénés (NHAP et OHAP). Ces OHAP et NHAP peuvent être formés par réaction chimique (composés secondaires), mais ils sont également émis directement lors des processus de combustion à l'instar des HAP (composés primaires). Cependant, les dérivés des HAP sont encore à ce jour largement moins documentés que leurs HAP parents alors qu'ils semblent bien plus toxiques. En effet, certains HAP oxygénés et nitrés ont été identifiés comme ayant une

activité mutagène directe (Durant et al., 1996; Durant et al., 1998), c'est-à-dire ne nécessitant pas d'activation enzymatique préalable contrairement aux HAP.

Ainsi, c'est autour du besoin grandissant d'une meilleure caractérisation de la matière organique particulaire, dans le cadre de l'appréhension de son impact sanitaire, de l'évaluation de ses sources d'émission et de l'étude de son devenir et de son évolution dans l'atmosphère que s'inscrit mon travail de thèse.

Ce travail, mené en collaboration avec le Laboratoire de Physico et Toxico-Chimie (LPTC) de l'université Bordeaux I, a pour objectif principal de mieux comprendre le devenir des HAP, ainsi que de leurs dérivés nitrés et oxygénés dans l'atmosphère. Pour ce faire, deux approches complémentaires ont été combinées : des études en laboratoire afin de simuler les réactions atmosphériques et des études de terrain permettant de caractériser les dérivés de HAP. Les résultats obtenus lors des études de réactivité ont ainsi pu être utilisés pour la compréhension des études de terrain, et *vice versa*.

Les travaux réalisés sont présentés dans ce manuscrit comprenant 4 chapitres. Tout d'abord une partie bibliographique permet de présenter l'atmosphère de façon globale, puis recentrée sur la phase particulaire, les HAP et leurs dérivés nitrés et oxygénés. Cette dernière partie intègre les travaux les plus récents concernant les NHAP et les OHAP et notamment ceux relatifs à l'étude de leurs niveaux de concentrations dans l'atmosphère, leurs sources, leurs origines primaire et/ou secondaire, leur distribution en granulométriques et leur réactivité.

La deuxième partie présente l'approche de travail retenue afin de répondre aux objectifs de cette thèse. Ainsi sont présentés d'une part, les différents sites instrumentés au cours de campagnes de terrain, ainsi que les projets de recherches dans lesquels ils s'inscrivaient, et d'autre part, les dispositifs permettant les études en laboratoire de réactivité des HAP et de leurs dérivés (réacteur à écoulement et quasi-statiques). Une description des appareils de prélèvement déployés ainsi que les techniques analytiques (extraction, purification, analyse) utilisées au cours de cette étude est également donnée. Pour clore ce chapitre et pour la première fois, le calcul d'incertitude portant sur l'ensemble du protocole de quantification des dérivés de HAP (analyse et prélèvement) par l'approche GUM (Guide to the expression of Uncertainty in Measurement) est exposé.

Les résultats obtenus sont ensuite présentés sous forme de trois articles scientifiques en cours de soumission. Le premier porte sur la réactivité des HAP et de leurs dérivés sur des particules naturelles exposées à différents oxydants atmosphériques (O_3, NO_2/O_3 et OH). Le deuxième article est consacré à l'étude des concentrations en HAP, OHAP et NHAP sur des sites de typologies différentes (trafic et périurbain), en fonction de la période de prélèvement (jour/nuit) et de leur évolution vis-à-vis de différents paramètres physico-

chimiques (concentrations en d'autres polluants, conditions météorologiques…). L'évaluation de l'origine primaire et/ou secondaire des dérivés des HAP sur chaque site de prélèvement est également abordée. Le troisième article présente l'étude granulométrique des OHAP et NHAP sur deux sites de typologies différentes (trafic et périurbain). Cette étude permet de mettre en avant le lien existant entre la distribution granulométrique des NHAP et OHAP et leur impact sanitaire. Les différences de distributions obtenues ont également été reliées aux sources influençant chaque site de prélèvements. Enfin, des liens entre la distribution en taille des OHAP et NHAP et leur origine (primaire et/ou secondaire) ont été étudiés.

Une synthèse résumant les différents résultats obtenus dans ces articles est présentée en quatrième partie. Cette dernière fait également le lien entre la totalité des résultats obtenus au cours de mon travail de thèse et présente une vision globale de résultats, en intégrant ceux n'ayant pas été présentés dans les articles scientifiques.

Enfin, une conclusion à cette étude est présentée en reprenant les résultats majeurs obtenus, et ouvre la porte à diverses perspectives d'études ultérieures rendues envisageables par mon travail de thèse.

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. L'ATMOSPHERE

L'atmosphère terrestre est un mélange de gaz et de particules en suspension qui entourent la terre. Elle est organisée en plusieurs couches concentriques (la thermosphère, la mésosphère, la stratosphère et la troposphère) qui sont plus ou moins délimitées par des inversions du gradient vertical de température (Figure I-1). La troposphère est la couche atmosphérique dans laquelle nous vivons et elle est donc le réceptacle de la majorité des émissions de polluants, qu'elles soient naturelles ou anthropiques.

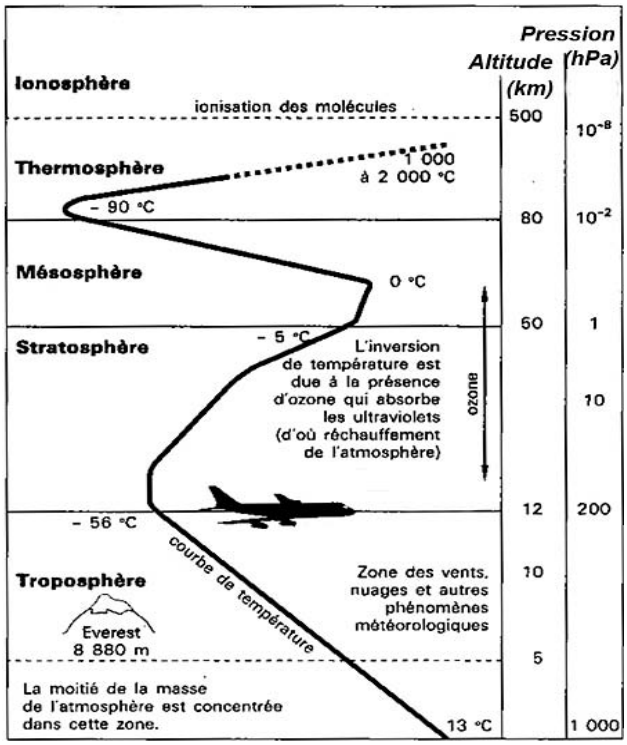


Figure I-1 : Couches atmosphériques

I.1. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ATMOSPHÈRE

L'atmosphère est majoritairement constituée de diazote (78,08 %), de dioxygène (20,95 %) et d'argon (0,93 %). Ces trois éléments représentent plus de 99,9 % du volume sec de l'atmosphère, qui est également constituée de nombreux autres gaz (Tableau I-1). Tous ces gaz, bien que présents en quantités assez faibles, peuvent avoir des effets non négligeables sur l'équilibre atmosphérique. C'est notamment le cas de certains composés organiques volatils (COV) qui, par leur présence, peuvent modifier l'équilibre de formation/dégradation de l'ozone et entraîner son accumulation dans la troposphère. Outre les espèces gazeuses, une autre composante de l'atmosphère est constituée par les particules en suspension.

Tableau I-1 : Caractéristiques des principaux constituants chimiques gazeux de l'atmosphère (Delmas et al., 2005)

Constituant	Formule chimique	Pourcentage volumique (%)	Temps de résidence moyen dans l'atmosphère
Diazote	N_2	78,084	15.10^6 ans
Dioxygène	O_2	20,948	8.10^3 ans
Argon	Ar	0,934	infini
Dioxyde de carbone	CO_2	0,0370	15 ans
Néon	Ne	$1,818.10^{-3}$	infini
Hélium	He	$1,818.10^{-3}$	infini
Méthane	CH_4	$\sim 1,7.10^{-4}$	9 ans
Hydrogène	H_2	$\sim 5,0.10^{-5}$	10 ans
Protoxyde d'azote	N_2O	$\sim 3,1.10^{-5}$	150 ans
Monoxyde de carbone	CO	$\sim 1,2.10^{-5}$	2 mois
Ozone	O_3	$2\text{-}200.10^{-6}$	1 à 2 mois
Ammoniac	NH_3	$\sim 0,1$ à 1.10^{-6}	20 jours
Dioxyde d'azote	NO_2	$\sim 1.10^{-7}$	1 jour
COV	$C_xH_yO_z$	$\sim 0,1$ à 1.10^{-6}	heures-jours
Dioxyde de soufre	SO_2	$\sim 2.10^{-8}$	1 jour
Sulfure d'hydrogène	H_2S	$\sim 2.10^{-8}$	1 jour
Vapeur d'eau	H_2O	Variable	6 à 15 jours

L'aérosol atmosphérique, défini comme la matière solide ou liquide qui, de par sa faible masse, reste en suspension dans l'atmosphère, est une composante très importante du système atmosphérique. Le flux d'émissions annuelles est estimé entre 2000 et 10000 mégatonnes (Seinfeld et Pandis, 1998). Cette composante, qui fait partie de la phase particulaire sera discutée plus en détails par la suite.

Tous les éléments qui constituent l'atmosphère peuvent être impliqués dans des réactions chimiques, pouvant entraîner leur dégradation et/ou leur formation. Ainsi, les composés émis directement dans l'atmosphère sont dit primaires, alors que ceux qui y sont formés sont dit secondaires. La formation de ces composés secondaires est majoritairement initiée par les oxydants atmosphériques.

I.2. LES PRINCIPAUX AGENTS OXYDANTS

Les principaux agents oxydants présents dans l'atmosphère sont l'ozone (O_3), les oxydes d'azotes (NO_x), les radicaux libres (OH, HO_2, RO_2, NO_3,…). Dans le cas des HAP les espèces les plus réactives sont l'ozone, le dioxyde d'azote et le radical hydroxyle

I.2.1. L'OZONE

L'ozone est un composé secondaire présent dans notre atmosphère, qui peut être scindé en deux problématiques : l'ozone stratosphérique, qui permet de filtrer une partie du rayonnement solaire (UV) et rend ainsi possible la vie sur terre et l'ozone troposphérique qui est un composé secondaire très oxydant, responsable de la dégradation de nombreuses espèces. Dans ce chapitre, seul l'ozone troposphérique sera traité.

L'ozone troposphérique est majoritairement formé à partir d'oxydes d'azotes et d'oxygène. La photodissociation du dioxyde d'azote entraîne la formation d'oxygène

atomique, lequel se recombine avec le dioxygène pour former de l'ozone. Ce dernier va réagir ensuite avec le monoxyde d'azote pour reformer du dioxyde d'azote. Ces réactions à l'équilibre dans une atmosphère non polluée, est appelé le Cycle de Leighton (Bliefert et Perraud, 2001).

$$NO_2 + hv\ (\lambda < 420\ nm) \rightarrow NO + O(^3P)$$

$$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

Néanmoins, des composés viennent perturber ce cycle de production de l'ozone. Les radicaux hydroperoxyles (HO_2) et peroxyles (RO_2) qui proviennent de l'oxydation des composés organiques volatils (COV), entraînent une formation excédentaire d'ozone. En effet, les COV jouent le rôle de fournisseur d'oxygène moléculaire à la place de l'ozone ce qui engendre une accumulation d'ozone. Les deux cas de figures (en atmosphère « propre » et en atmosphère polluée) sont résumés en Figure I-2.

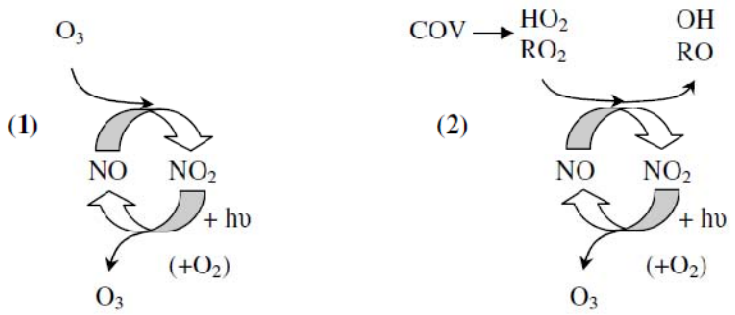


Figure I-2 : Cycle de l'ozone troposphérique en atmosphère « propre » (1) et en atmosphère polluée (2)

Les niveaux couramment rencontrés en ozone sont de l'ordre de 10 à 100 $\mu g.m^{-3}$ (Pichard et al., 2005). La réglementation européenne préconise une valeur limite de 120 $\mu g.m^{-3}$ sur 8 heures, à ne pas dépasser plus de 25 jours sur une année civile (European Official Journal, 2008).

I.2.2. LES OXYDES D'AZOTE

La famille des oxydes d'azote peut être scindée en deux, les NO_x et NO_y. Les NO_x regroupent le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO_2), alors que les NO_y rassemblent tous les oxydes d'azote à l'exception de NO. Ils sont principalement émis par les processus de combustion d'énergies fossiles et de biomasse (Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000). Il existe également des sources naturelles telles que les éruptions volcaniques, les feux de forêts ou les orages. Les NO_x sont considérés comme primaires, bien que NO_2 soit

formé par oxydation de NO, mais cette oxydation intervient très rapidement après son émission.

La surveillance des NO_x est essentielle de par leurs impacts sanitaires (Mayorga, 1994; Buick et al., 1999; Koehler et al., 2010), ils peuvent être impliqués dans les cycles photochimiques de formation de certains polluants secondaires (péroxyacyl nitrate (PAN), ozone…). Les niveaux de NO_x rencontrés sont variables selon la typologie du site. Ainsi dans les zones les plus reculées les niveaux vont de 0 à 20 $\mu g.m^{-3}$ mais peuvent dépasser 250 $\mu g.m^{-3}$ dans les grandes agglomérations. Le niveau de recommandation pour NO_2 est de 200 $\mu g.m^{-3}$, à ne pas dépasser plus de 18 fois par an, et 40 $\mu g.m^{-3}$ en moyenne annuelle. Le niveau d'alerte est de 400 $\mu g.m^{-3}$ ou 200 $\mu g.m^{-3}$ si ce niveau reste élevé plusieurs jours en NO_2 (European Official Journal, 2008), car c'est l'espèce qui a le temps de demi-vie le plus important (par rapport à celui de NO).

L'oxydation du dioxyde d'azote par l'ozone peut conduire à la formation du radical nitrate (NO_3) qui est une espèce très réactive. En effet, le radical nitrate est un puissant oxydant nocturne, il est considéré comme le principal responsable des oxydations intervenant la nuit, mais se photodissociant très rapidement (Wayne et al., 1991), ses concentrations restent donc très faibles durant la journée. Le radical nitrate peut également réagir avec le dioxyde d'azote pour former du pentoxyde d'azote (N_2O_5) (Wayne et al., 1991; Monks et al., 2009), qui est lui aussi un oxydant puissant, mais de même, le pentoxyde d'azote se dissocie rapidement sous l'effet de la température pour reformer du NO_2 et NO_3, il est donc principalement observé à de faibles températures.

$$NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5 + (\Delta) \rightarrow NO_2 + NO_3$$

Il apparaît également que le radical nitrate peut conduire à la formation d'autres espèces radicalaire réactives (en particulier HO_2) en présence d'espèces organiques.

I.2.3. LE RADICAL HYDROXYLE

Le radical hydroxyle (OH) est une espèce secondaire qui a un temps de demi-vie très court (de l'ordre de la seconde). En effet, il réagit de manière presque instantanée et est donc difficilement mesurable dans l'air. Sa présence ne peut pourtant pas être négligée puisqu'il compte parmi les oxydants atmosphériques les plus puissants (Monks et al., 2009). Il est d'ailleurs communément appelé le « détergent de l'atmosphère ». En effet, le radical hydroxyle est impliqué dans de nombreuses réactions de dégradation ou de formation d'espèces gazeuses et particulaires, tels que la dégradation du méthane, du monoxyde d'azote ou encore des hydrocarbures (Lawrence et al., 2001 et références citées).

La source principale de OH est la photodissociation de l'ozone, qui conduit à la formation d'oxygène atomique qui réagit à son tour avec une molécule d'eau selon :

$$O_3 + hv\ (\lambda < 320\ nm) \rightarrow O(^1D) + O_2$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\ OH$$

Une autre source importante est la photolyse de l'acide nitreux (HONO) ou celle du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) selon les réactions suivantes :

$$HONO + hv\ (\lambda < 400\ nm) \rightarrow OH + NO$$

$$H_2O_2 + hv\ (\lambda < 360\ nm) \rightarrow 2\ OH$$

La formation de radicaux hydroxyles peut aussi provenir de façon importante de la réaction du radical hydroperoxyle (HO_2) avec le monoxyde d'azote, ou l'ozone dans une moindre mesure.

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$$

$$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2\ O_2$$

Le Figure I-3 résume les principales réactions chimiques qui conduisent à la formation ou à la destruction du radical hydroxyle dans l'atmosphère.

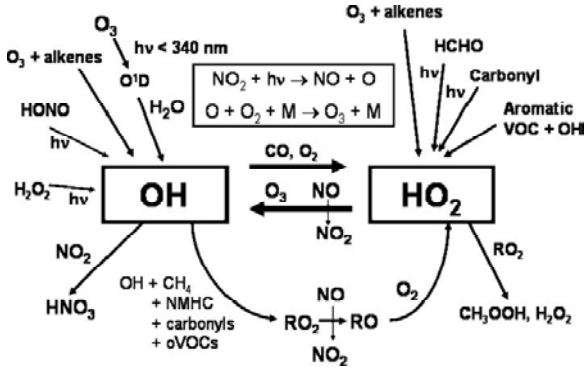


Figure I-3 : Schéma des principales réactions chimiques de OH dans une atmosphère polluée (Heard, 2006)

Les principales réactions sources de radical hydroxyle sont induites par la lumière et ont donc lieu essentiellement le jour. Il existe pourtant quelques sources de formation de OH la nuit, notamment initiées par le radical NO_3, mais elles restent largement minoritaires devant les sources diurnes. Les concentrations maximum en OH sont observées la journée (aux alentours de midi), lors des jours de beau temps, donc principalement l'été lorsque la photochimie est importante, comme l'indique la Figure I-4.

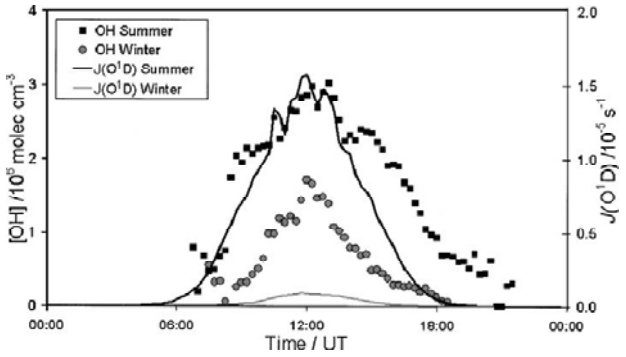


Figure I-4 : Variation diurne d'OH et de l'ensoleillement (J(O1D)), en fonction de la saison à Birmingham (Heard, 2006)

Bien qu'assez peu mesuré dans l'atmosphère en raison de la complexité à le quantifier, les concentrations atmosphériques mesurées au cours de différentes études sont listées dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Concentrations en radicaux hydroxyles (× 10^6 molécules.cm^{-3}) référencées dans différentes études (Lawrence et al., 2001)

Reference	$[OH]_{GM}$	Weighting[a]	Domain
(Spivakovsky et al., 1990)	0.8	Mass	below 100 hPa
(Prather and Spivakovsky, 1990)[b]	0.8	Mass	below 100 hPa
	0.65	Volume	
	1.05	CH_4	
	1.06	MCF	
(Crutzen and Zimmermann, 1991)	0.7	Mass[c]	below 100 hPa
(Hough, 1991)	0.83	?	troposphere[d]
(Prinn et al., 1995)	0.97 (±0.06)	MCF-Mass[c,e]	below 200 hPa
(Derwent, 1996)	1.2	?	0–12 km
(Berntsen and Isaksen, 1997)	1.1	Volume[f]	below $\sigma = 0.152$
(Collins et al., 1997)	1.4[g]	Volume	below ~89 hPa[h]
(Hein et al., 1997)	1.03	MCF	troposphere[i]
(Krol et al., 1998)[j]	$1.07^{+0.09}_{-0.17}$	Volume[c]	below 100 hPa
(Wang et al., 1998)	1.0	Mass	below 200 hPa
	1.2	MCF	
(Karlsdottir and Isaksen, 2000)	1.01[k]	?	?
(Montzka et al., 2000)	1.1 (±0.2)	MCF	below ~ 180 hPa[l]
(Poisson et al., 2000)[m]	1.24	Mass	below 100 hPa
	1.56	CH_4	
(Roelofs and Lelieveld, 2000)	1.00[n]	Volume[c]	troposphere[o]
(Spivakovsky et al., 2000)	1.16 (±0.17)[p]	Mass	0-32° lat: below 100 hPa; >32° lat: below 200 hPa
(Prinn et al., 2001)	0.94 ± 0.13	Mass[q]	below 200 hPa
(Wang et al., 2001)	0.9	?	?

II. LA PHASE PARTICULAIRE

II.1. ORIGINE DES PARTICULES

Comme mentionné précédemment, l'aérosol atmosphérique regroupe les particules solides et liquides en suspension dans l'air ambiant, ainsi les termes d'aérosol et particules seront utilisés indifféremment pour désigner les particules en suspension dan l'air. Selon le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique), en France, les principaux émetteurs de particules totales en suspension (TSP) étaient en 2009, l'agriculture/sylviculture (51 %), puis l'industrie manufacturière (29 %) et les transports routiers et résidentiel/tertiaire (9 %, chacun), (http://www.citepa.org/). Cet aérosol peut être d'origine naturel ou anthropique, et a une double origine, primaire et/ou secondaire.

L'aérosol primaire est en grande partie d'origine naturelle (Tableau II-1). De diamètre assez grossier (supérieur à 10 µm), il est issu de phénomènes mécaniques. Les principales sources naturelles sont l'érosion éolienne des sols, les sels marins, les poussières issues d'éruptions volcaniques, les suies émises par les feux de forêts ou encore les particules biogéniques telles que le pollen (Pöschl, 2005). L'aérosol primaire anthropique est dû principalement à des processus de combustions incomplètes, qui génèrent des quantités importantes de particules. Les principales sources émettrices sont la combustion de biomasse ou de carburants fossiles, la remise en suspension de particules sur les routes (Pöschl, 2005), ainsi que certaines industries telles que les cimenteries ou bien encore les constructions urbaines.

L'aérosol secondaire quant à lui est principalement formé par nucléation, c'est à dire qu'il va être issu de différents processus physiques et chimiques permettant la conversion de l'état gazeux d'espèces vers un état condensé. L'aérosol secondaire qu'il soit naturel ou anthropique est composé en grande partie de sulfates et de nitrates, mais les Aérosols Organiques Secondaires (AOS) issus de l'oxydation de COV, représentent également une source importante (Tableau II-1).

Cette distinction classique entre aérosol primaire et secondaire est aujourd'hui remise en cause, notamment du fait de l'incapacité des modèles de chimie-transport basés sur cette vision à reproduire proprement les concentrations de matière organique mesurées *in situ* (Volkamer et al., 2006; Jimenez et al., 2009). Dans ce contexte, les notions de volatilité et d'aérosol organique primaire oxydé, ainsi que de chimie hétérogène, voire de réaction photo-sensibilisée, permettent aujourd'hui de mieux décrire la complexité des mécanismes de (trans-)formation de la matière organique particulaire (Robinson et al., 2007; Donahue et al., 2009).

Tableau II-1 : Nature et intensités des différentes sources d'aérosols troposphériques (Andreae et Henderson-sellers, 1995)

Type d'aérosol	Sources	Emission ($Tg.an^{-1}$)	Type d'aérosol	Sources	Emission ($Tg.an^{-1}$)
	Primaires			***Primaires***	
	Poussières minérales	1000 - 3000		Poussières industrielles	40 - 130
	Sel de mer	1000 - 10000		Suie (carbone élémentaire)	10 - 30
	Poussières volcaniques	4 - 10000			
	Résidus biologiques	26 - 80			
Naturel			***Anthropique***		
	Secondaires			***Secondaires***	
	Sulfates (gaz biogéniques)	60 - 110		Sulfates (à partir de SO_2)	120 - 180
	Sulfates (SO_2 volcanique)	10 - 30		Feux de biomasse	50 - 190
	COV biogénique	40 - 200		Nitrates (à partir de NO_x)	20 - 50
	Nitrates (à partir de NO_x)	10 - 40		COV anthropiques	5 - 25
	Total naturel	***2150 - 23460***		***Total anthropique***	***245 - 605***
Total naturel + anthropique			***2395 - 24605 $Tg.an^{-1}$***		

II.2. MODES DE FORMATION

De par leur processus de formation, trois classes de particules peuvent être distinguées en fonction de leurs tailles (Figure II-1).

1. La première classe correspond aux particules ultrafines, celles dont le diamètre est inférieur à 0,1 µm. Elles sont formées par la condensation d'espèces gazeuses dont la pression de vapeur saturante est faible : elles sont dites de nucléation. Ces particules ont pour origine principale les processus de combustion à haute température suivis d'un refroidissement rapide (conversion gaz-particule),
2. La seconde classe correspond aux particules de tailles comprises entre 0,1 et 2 µm : elles résultent de la coagulation de particules ultrafines entre elles ou de l'adsorption d'espèces gazeuses sur ces dernières (aérosols secondaires). Ces particules sont dites d'accumulation.
3. La troisième et dernière classe concerne les particules les plus grossières, dont le diamètre est supérieur à 2 µm. Elles sont directement émises dans l'atmosphère par des processus mécaniques d'érosion (vents, éruptions volcaniques…).

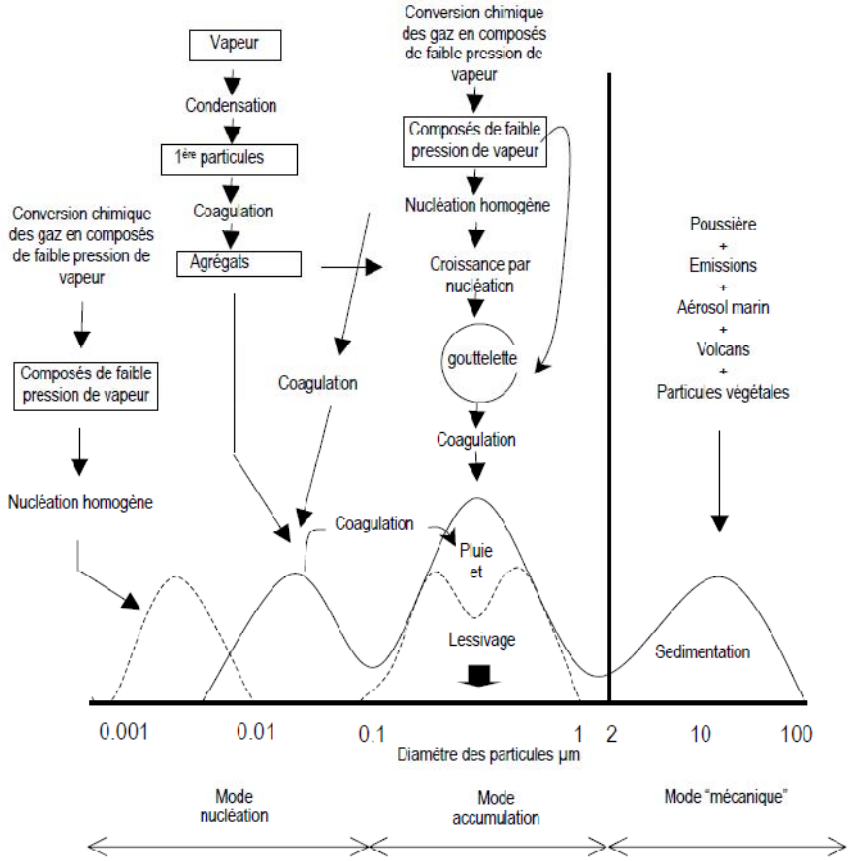


Figure II-1 : Modes de formations des particules atmosphériques selon leurs tailles (adapté de Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000)

Le temps de résidence des particules dans l'atmosphère peut varier de quelques minutes à quelques semaines (Seinfeld et Pandis, 1998). Les principaux modes d'élimination des particules sont :

- Le dépôt sec, qui résulte de la retombée des plus grosses particules par gravitation en raison de leur masse.
- Le dépôt par incorporation des particules à des gouttelettes d'eau des nuages ou lors de précipitations : ce phénomène est appelé lessivage ou dépôt humide et est le processus majeur d'élimination des particules (Pöschl, 2005).

En Europe, des valeurs seuils de concentrations ont été définies. Pour les particules dont le diamètre est inférieur à 10 µm (PM_{10}), la valeur limite est de 50 $\mu g.m^{-3}$ sur une période de 24 h, à ne pas dépasser plus de 35 fois par an, ou 40 $\mu g.m^{-3}$ en moyenne annuelle. Depuis quelques années en Europe, les particules dont le diamètre est inférieur à 2,5 µm ($PM_{2,5}$) sont également réglementées avec une valeur seuil de 25 $\mu g.m^{-3}$ à atteindre en 2015.

II.3. IMPACTS ATMOSPHÉRIQUES ET SANITAIRES

II.3.1. IMPACTS ATMOSPHÉRIQUES

L'impact atmosphérique le plus facilement perceptible engendré par les particules est la diminution de la visibilité, qui se ressent aussi d'un point de vue climatique. Les aérosols absorbent, diffusent ou réfléchissent les radiations solaires. L'ensemble de ces effets est à prendre en compte : le premier entraîne une augmentation de la température de l'air par le réchauffement des particules, tandis que les derniers au contraire redirigent une partie des radiations solaires, entraînant ainsi une diminution de la température. Globalement, il semble que l'effet majoritaire engendré par la phase particulaire soit un refroidissement de l'atmosphère (IPCC, 2007), comme illustré sur la Figure II-2.

Le deuxième effet de la présence importante d'aérosols dans l'atmosphère, se traduit par la formation de nuages. En effet, les particules en suspension peuvent jouer le rôle de noyau de condensation, entraînant ainsi la formation de nuages (exemple des trainées de condensation des avions). Ces particules subissent ensuite des processus de vieillissement dans le nuage, pouvant entraîner leur modification, avant d'être à nouveau injectées dans l'atmosphère, par évaporation ou dépôt humide. De plus, la formation additionnelle de nuages entraîne une modification de l'albédo planétaire et donc le flux lumineux incident sur la terre (Penner et al., 2001), ce qui participe également au forçage négatif de bilan radiatif global (Figure II-2).

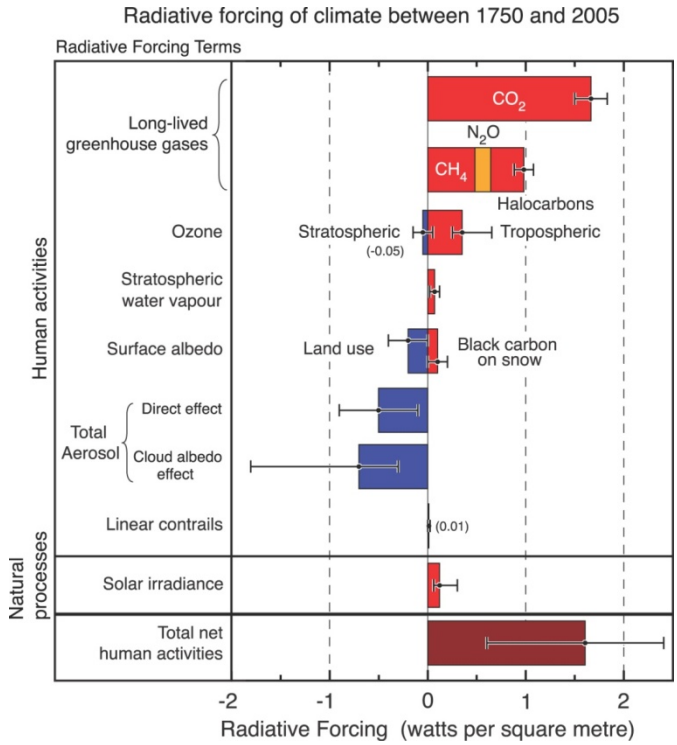


Figure II-2 : Estimation du forçage radiatif (RF) direct de l'aérosol (extrait de (IPCC, 2007))

Enfin les particules interviennent également dans les processus de réactivité, en participant activement à de nombreuses réactions chimiques, et d'autre part, elles peuvent servir de supports pour des réactions hétérogènes.

II.3.2. IMPACTS SANITAIRES

L'impact sanitaire des particules est largement documenté dans la littérature (Pope et al., 1995; Berico et al., 1997; Peters et al., 1997; Salvi et al., 1999; Oberdörster et al., 2005; Dockery, 2009 et références incluses). Leur toxicité est régie par différents paramètres, dont leur taille et leur composition chimique. En effet, plus une particule est petite, plus elle va pouvoir pénétrer profondément dans l'appareil respiratoire (Figure II-3). Les particules de tailles supérieures à 10 µm sont bloquées par le système ciliaire du nez et de l'arbre respiratoire, mais peuvent tout de même être ingérées et ainsi avoir des effets extra-pulmonaires. Les particules dont le diamètre est compris entre 2,5 et 10 µm sont piégées en amont des poumons et ont donc un effet sur les voies respiratoires (larynx, trachée, bronches…). Enfin, les particules les plus fines, dont le diamètre est inférieur à 2,5 µm, sont les plus dangereuses puisqu'elles peuvent atteindre les alvéoles pulmonaires et s'y accumuler (Pope et al., 1995; Berico et al., 1997; Oberdörster et al., 2005). Les plus fines d'entre elles peuvent parfois même passer la barrière sanguine et atteindre des organes tels que les reins, le foie ou le cerveau (Oberdörster et al., 2005).

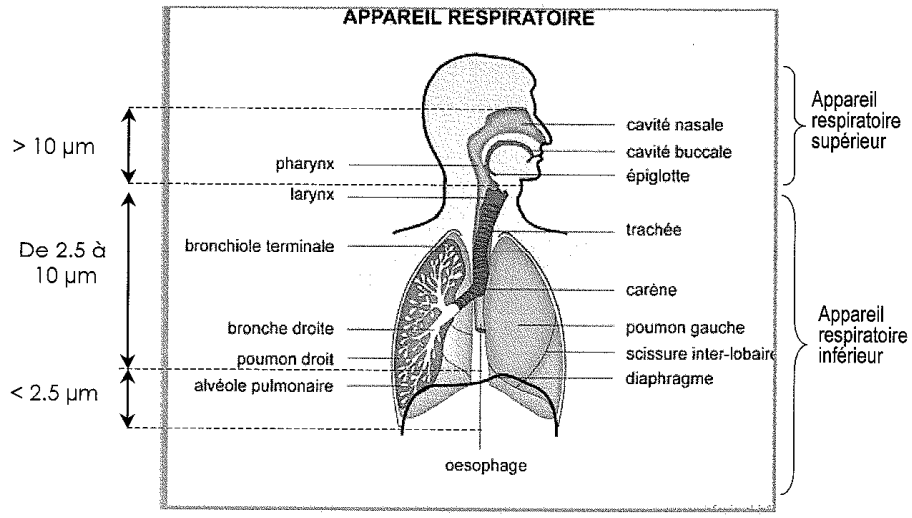


Figure II-3 : Schéma de l'appareil respiratoire et pénétration des particules (www.infovisual.info)

Ainsi, il est admis que les particules fines sont responsables de gênes épisodiques (irritation aigüe de la muqueuse respiratoire, allergie, épisodes asthmatique…), mais également de manifestations chroniques (irritation de la muqueuse respiratoire et bronchite chronique, altération de la fonction respiratoire, asthme…). La Figure II-4 illustre les

estimations de la diminution de l'espérance de vie attribuable aux particules anthropiques fines ($PM_{2,5}$), pour l'année 2000 et 2020, en supposant que les préconisations CAFE (Clean Air for Europe) soient respectées. Il apparaît sur cette figure que la pollution particulaire a des effets importants sur l'espérance de vie, entraînant une diminution pouvant aller jusqu'à 36 mois pour les pays du Benelux.

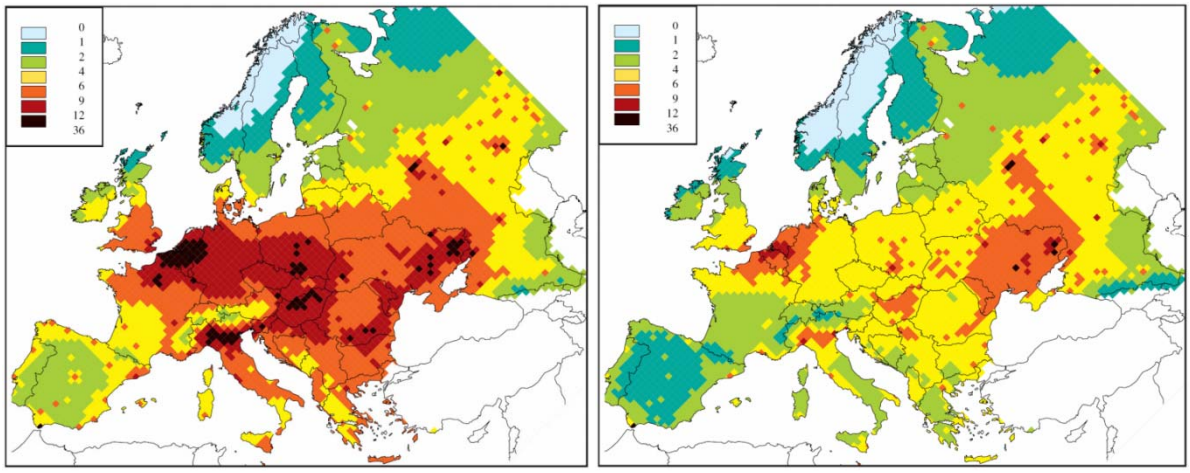


Figure II-4 : Estimation de la diminution de l'espérance de vie (en mois) due aux particules fines ($PM_{2,5}$) anthropiques pour 2000 (gauche) et 2020 (droite) (EEA, 2007)

Un effet sanitaire supplémentaire des particules est que celles-ci de par leur taille sont souvent chargées de polluants qui peuvent être toxiques pour l'homme. De nombreuses études mettent en évidence la diversité des composés chimiques associés aux particules atmosphériques (pesticides (Park et al., 2001), métaux (Allen et al., 2001), Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), HAP nitrés (NHAP), HAP oxygénés (OHAP) (Allen et al., 1996; Allen, 1997; Finaylson-Pitts et Pitts Jr, 1997; Cecinato et al., 2000)…).

II.4. COMPOSITION CHIMIQUE DES PARTICULES ATMOSPHÉRIQUES

La composition chimique des particules atmosphériques est très complexe et n'est pas totalement résolue. Elle est constituée d'espèces carbonées (la matière organique (OM) et carbone élémentaire (EC)), d'espèces inorganiques (métaux, espèces ioniques), d'éléments trace et d'eau, les deux premières fractions étant généralement majoritaires et sont détaillées par la suite.

II.4.1. LES PARTICULES INORGANIQUES

La fraction inorganique représente généralement la fraction majoritaire des particules (60 % des aérosols urbains, Heintzenberg, 1989). Elle est constituée principalement d'espèces ioniques et de métaux. Les espèces ioniques majoritaires présentes sont les sulfates, les nitrates et les chlorures pour les anions ; et l'ammonium, le sodium, le potassium, le magnésium et le calcium pour les cations. Leurs proportions varient en

fonction des sources, ainsi les particules issues de l'érosion des sols sont principalement constituées d'éléments tels que le silicium, l'aluminium, le calcium, le fer, le potassium, le manganèse, le titane et le strontium. Les particules marines, de leur côté, sont composées de sodium, chlorure, potassium, brome, mais aussi de sulfates. Les particules inorganiques anthropiques sont quant à elles constituées en grande partie de sulfates d'ammonium et de nitrates d'ammonium (Figure II-5) majoritairement issus de processus secondaires mettant en jeu l'ammoniac (NH_3) et le SO_2 et/ou les NO_x. Les métaux (fer, plomb, cuivre, zinc, nickel…) sont également présents dans les particules. Ces éléments bien qu'étant à l'état de traces dans la majorité des particules peuvent être abondants dans certains aérosols, notamment issus de certaines émissions industrielles. Ils peuvent donc être utilisés comme traceurs de sources.

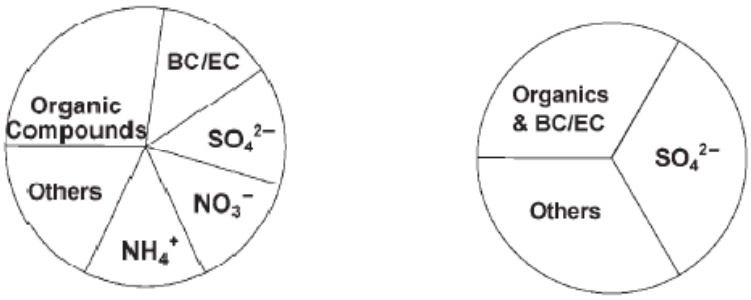


Figure II-5 : Exemple de composition chimique en masse des particules atmosphériques en milieu urbain (Munich, gauche) et dans les hautes vallées alpines (Mont Zugspitze, droite) (Pöschl, 2005)

II.4.2. LES PARTICULES CARBONÉES

Les particules carbonées proviennent principalement des processus de combustion et leur taille ne dépasse en général pas le micron. Elles sont constituées de deux fractions, le carbone élémentaire et la matière organique.

- Le carbone élémentaire (EC)

Le carbone élémentaire (EC) ou carbone réfractaire est composé presque exclusivement d'atomes de carbone non fonctionnalisés et hautement polymérisés. Il peut, au premier ordre, être apparenté au « *black carbon* » (BC). La distinction entre l'EC et le BC provient de la méthode de quantification utilisée (thermique et optique, respectivement). Sa structure s'apparente à du graphite impur et il est considéré inerte chimiquement (Marchand, 2003). Les émissions d'EC sont principalement dues aux combustions d'énergies fossiles et de biomasse (Liousse et al., 1996; Bond et al., 2004; Guoliang et al., 2006). Les émissions d'EC sont les plus importantes dans les lieux densément peuplés ou lorsque les combustions de biomasse sont importantes : au niveau urbain, la source véhiculaire devient prépondérante (Miguel et al., 1998), mais la combustion de bois présente également des

facteurs d'émissions non négligeables dans certaines régions et/ou agglomérations (Pöschl, 2005; Favez et al., 2010; Pissot, 2011). Ces émissions dépendent fortement du rendement de combustion et donc soit du type de carburant (essence ou diesel) et de véhicules (légers ou poids lourds) pour les émissions véhiculaires, soit du type de bois (humide ou sec) et de foyer (ouvert ou fermé) pour la combustion du bois.

La répartition géographique des concentrations atmosphériques est très inégale : elles peuvent aller du $ng.m^{-3}$ (Wolff et Cachier, 1998) dans les zones les plus éloignées de toute source d'émissions (ex. de l'Antarctique) jusqu'à 70 $\mu g.m^{-3}$ pour les mégapoles, lors d'épisodes importants de pollution (Chen et al., 1997; Didyk et al., 2000).

- La matière organique (OM)

Les particules carbonées contiennent également des composés organiques appelés matière organique (OM). Cette matière organique représente entre 10 et 70 % de la masse des PM selon la typologie du site considéré (Turpin et al., 2000; Zhang et al., 2007; Jimenez et al., 2009). Cette OM est composée d'une infinité d'espèces chimiques, la rendant complexe à caractériser. Afin de la quantifier simplement, la notion de carbone organique (OC) est définie comme la quantité de carbone présente au sein de la matière organique. Celui-ci est généralement évalué par différence entre les quantités de carbone total (TC) et d'EC obtenues par une technique thermo-optique (TC = EC + OC). Un facteur correctif est ensuite appliqué pour déterminer la quantité d'OM, facteur qui permet de prendre en compte la fonctionnalisation de la matière organique. La valeur de ce facteur est généralement compris entre 1,2 et 2,1, en fonction de la source de combustion émettrice (Turpin et Lim, 2001; Aiken et al., 2008). Les concentrations en OC vont de quelques centaines de $ng.m^{-3}$ pour les régions les plus reculées à quelques dizaines de $\mu g.m^{-3}$ pour les régions les plus urbanisées. Les sources sont très variées, les principales étant les émissions véhiculaires (dont la resuspension des particules), la cuisson des aliments, la combustion de bois et certaines industries. Les sources naturelles se limitent à l'activité végétale avec l'émission de cires par respiration ou par abrasion mécanique du vent sur les feuilles, à la mise en suspension de débris végétaux, de pollens… et aux composés entraînant la formation de d'AOS. Actuellement, quelques centaines de composés sont quantifiés, représentant au plus 20 % de l'OM (Fuzzi, 2002; El Haddad et al., 2011), les principaux sont listées dans le Tableau II-2, parmi lesquels les alcanes, les acides carboxyliques, les aldéhydes, les cétones, les alcools, les HuLiS (Humic-Like Substances) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les HAP bien que ne représentant qu'un faible pourcentage (0,1 %) de l'OM sont particulièrement étudiés en raison de leur propriétés toxiques avérées. Ils constituent l'objet central de ce travail de thèse et seront donc détaillés dans la section suivante.

Tableau II-2 : Composés majoritaires de la matière organique (Pöschl, 2005)

Substance Classes	Proportions[a]	Sources
aliphatic hydrocarbons	10^{-2}	biomass, fossil-fuel combustion
aliphatic alcohols and carbonyls	10^{-2}	biomass, SOA/aging
levoglucosan	10^{-1}	biomass burning
fatty acids and other alkanoic acids	10^{-1}	biomass, SOA/aging
aliphatic dicarboxylic acids	10^{-1}	SOA/aging
aromatic (poly-)carboxylic acids	10^{-1}	SOA/aging, soil/dust
multifunctional aliphatic and aromatic compounds (OH, CO, COOH)	10^{-1}	SOA/aging, soil/dust
polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)	10^{-3}	fossil-fuel combustion, biomass burning
nitro- and oxy-PAHs	10^{-3}	fossil-fuel combustion, biomass burning, SOA/aging
proteins and other amino compounds	10^{-1}	biomass
cellulose and other carbohydrates	10^{-2}	biomass
secondary organic oligomers/polymers and humic-like substances	10^{-1}	SOA/aging, soil/dust

[a] Characteristic magnitudes of the mass proportion in fine OPM.

III. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)

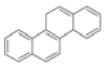
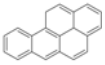
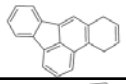
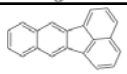
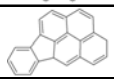
III.1. GÉNÉRALITÉS ET TOXICITÉ

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène organisés en au moins deux cycles aromatiques accolés. Ils sont principalement émis lors de combustions incomplètes et peuvent subir différents phénomènes, tels que le transport par le vent, des processus de déposition (cf. II.2) ou des réactions chimiques, entraînant leur élimination/dégradation ou transfert de phase (eau, sols). Les HAP constituent une classe de composés particulièrement étudiée en raison de leur caractère potentiellement cancérigène et/ou mutagène (Ravindra et al., 2001 et références incluses). 16 HAP sont d'ailleurs classés comme polluants prioritaires par l'US EPA (US Environmental Protection Agency) (IARC, 1987). En Europe, la surveillance de 7 d'entre eux (benzo[a]pyrène (B[a]P), benzo[b]fluoranthène (B[b]F), benzo[j]fluoranthène (B[j]F), benzo[k]fluoranthène (B[k]F), indéno[1,2,3-cd]pyrène (In[1,2,3-cd]P) et dibenz[a,h]anthracène (D[a,h]A)) est rendue obligatoire par la Directive 2004/107/CE[1] (European Official Journal, 2005). Les HAP sont des composés ubiquistes et sont donc particulièrement préoccupants puisque présents dans l'eau, les sols et l'air. Leurs coefficients de partage octanol/eau (Kow) sont relativement élevés, ce qui explique leur fort potentiel à s'adsorber sur la phase organique de l'aérosol atmosphérique. Les propriétés physico-chimiques de certains HAP sont détaillées dans le Tableau III-1.

Les effets nocifs des HAP sur la santé humaine et animale ont été mis en évidence dès 1930 (Kennaway et Hieger, 1930). Depuis cette époque, de nombreux travaux ont portés sur l'étude des effets toxiques des HAP, pour aboutir au classement de certains comme cancérigènes et mutagènes avérés par l'IARC (IARC, 1983; IARC, 1987; IARC, 2010).

[1] DIRECTIVE 2004/107/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant

Tableau III-1 : Propriétés physico-chimiques de quelques HAP (adapté de Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000)

HAP (Abréviations)	Formule développée	Formule brute	M ($g.mol^{-1}$)	Solubilité ($mg.L^{-1}$)	log K_{ow} [a]	P_{VS} [b] (Pa)	Classe IARC [c]
Naphtalène (Naph)		$C_{10}H_8$	128,2	31	3,37	10,4	2B
Acénaphtylène (Acy)		$C_{12}H_8$	152,2	16,1	4	9×10^{-1}	n.e.
Acénaphtène (Acé)		$C_{12}H_{10}$	154,2	3,8	4	3×10^{-1}	3
Fluorène (Flu)		$C_{13}H_{10}$	166,2	1,9	4,18	9×10^{-2}	3
Phenanthrène (Phe)		$C_{14}H_{10}$	178,2	1,1	4,57	2×10^{-2}	3
Anthracène (Ant)		$C_{14}H_{10}$	178,2	0,045	4,54	1×10^{-1}	3
Fluoranthène (Flt)		$C_{16}H_{10}$	202,3	0,26	5,22	$1,2 \times 10^{-3}$	3
Pyrène (Pyr)		$C_{16}H_{10}$	202,3	0,132	5,18	6×10^{-4}	3
Benzo[a]anthracène (B[a]A)		$C_{18}H_{12}$	228,3	0,011	5,91	$2,8 \times 10^{-5}$	2B
Chrysène (Chr)		$C_{18}H_{12}$	228,3	0,002	5,75	$5,7 \times 10^{-7}$	2B
Benzo[a]pyrène (B[a]P)		$C_{20}H_{12}$	252,3	0,0038	6,04	7×10^{-7}	1
Benzo[b]fluoranthène (B[b]F)		$C_{20}H_{12}$	252,3	0,0015	5,8	$6,7 \times 10^{-5}$	2B
Benzo[k]fluoranthène (B[k]F)		$C_{20}H_{12}$	252,3	0,0008	6,0	$5,2 \times 10^{-8}$	2B
Benzo[e]pyrène (B[e]P)		$C_{20}H_{12}$	252,3	0,004	6,44	$7,4 \times 10^{-7}$	3
Benzo[g,h,i]perylène (B[g,h,i]P)		$C_{22}H_{12}$	276,3	0,00026	6,5	$1,3 \times 10^{-8}$	3
Dibenzo[a,h]anthracène (D[a,h]A)		$C_{22}H_{14}$	278,3	0,0006	6,75	$3,7 \times 10^{-10}$	2A

[a] log K_{ow} : Coefficient de partage octanol/eau

[b] P_{VS} : Pression de vapeur saturante à 25 °C

[c] Classe IARC (International Agency for Research on Cancer, www.iarc.fr)

Groupe 1 : substance cancérogène ;

Groupe 2A : substance probablement cancérogène ;

Groupe 2B : substance possiblement cancérogène ;

Groupe 3 : substance inclassable quant à sa cancérogénicité ;

n.e. : non étudié

III.2. PRINCIPALES SOURCES

Dans l'atmosphère, la majeure partie des HAP mesurés est formée au cours de processus de combustions incomplètes et sont donc principalement anthropiques. Les sources naturelles se limitant aux feux de forêts (Baumard et al., 1999), ainsi qu'aux éruptions volcaniques, mais ces sources sont négligeables au regard des sources anthropiques (Wild et Jones, 1995). Les HAP peuvent aussi bien être issus de la combustion de dérivés du pétrole, du charbon, du gaz naturel (Ravindra et al., 2008 et références incluses), ainsi que de la combustion de biomasse (Pissot, 2011) et d'ordures ménagères (Besombes et al., 2001). Les sources anthropiques représentent donc 90 % des émissions (Finaylson-Pitts et Pitts Jr, 1986), et il apparaît que la répartition de ces sources émettrices sont différentes en Europe et en France (Tableau III-2 et Tableau III-3). En effet, bien que la principale source de HAP soit le secteur résidentiel pour l'Europe et pour la France, ce secteur est beaucoup plus important pour la France (67 % des émissions totales). Cette différence peut être en partie expliquée par la plus faible part d'industries émettrices de HAP en France, en effet, il apparaît qu'en Europe, toutes industries confondues représentent plus de 40 % des émissions de HAP, alors que cette même source représente moins de 5 % en France. De plus, la France est globalement une assez faible émettrice de HAP, ses émissions totales représentant moins de 1,5 % des émissions totales de l'Europe. Cependant, il faut préciser que les émissions françaises ne prennent en compte que quatre HAP contre six pour l'Europe et que l'année considérée n'est pas la même. Globalement, les principaux secteurs concernés sont le secteur résidentiel, l'industrie et les émissions véhiculaires (Tableau III-2 et Tableau III-3), pour la France et l'Europe.

Tableau III-2 : Contribution relative de différentes sources aux émissions européennes en HAP en 2003 (adapté de Breivik et al., 2006)

Source	Contribution relative (%)[a]
Secteur résidentiel	31
Industries utilisatrices de solvants	18
Production de métaux	12
Autre procédés industriels	12
Transport routier	9
Ecobuage	2
Incinérateur	2
Autre	15
Emission totale	1300 $t.an^{-1}$

[a] inventaires EMEP prenant en compte le B[a]P, le B[b]F, le B[g,h,i]P, le B[k]F, le fluoranthène et l'In[1,2,3-cd]P

Tableau III-3: Contribution relative de différentes sources aux émissions françaises de HAP en 2010 (CITEPA, 2011)

Source	Contribution relative (%)[a]
Secteur résidentiel	67
Transport routier	26
Industrie manufacturière	3
Agriculture sylviculture	2
Transformation énergie	1
Autre	1
Emission totale	18,6 $t.an^{-1}$

[a] données CITEPA, prenant en compte B[a]P, le B[b]F, le B[k]F, et l'In[1,2,3-cd]P

- Secteur résidentiel

Le chauffage est la source principale de HAP pour les émissions domestiques (Breivik et al., 2006). Les émissions de HAP dépendent de l'efficacité de la combustion, qui est liée majoritairement au type de combustible utilisé (bois, fuel, charbon, gaz naturel…) (Ravindra et al., 2008). Parmi ces différents combustibles, le bois est l'un des plus émetteur en HAP (Schauer et al., 1996; Schauer et Cass, 2000; Simoneit, 2002), son facteur d'émission est comparable à celui des émissions des véhicules diesel pour le B[a]P (Bostrom et al., 1999). Plusieurs paramètres conditionnent l'efficacité de la combustion du bois : le type d'appareil utilisé (foyer fermé ou ouvert, insert, poêle…) (Jenkins et al., 1996;

Collet, 2002; Estrellan et Iino, 2010; Pissot, 2011), et le type de bois utilisé (essence du bois, humidité, …). Ainsi, à titre d'exemple, l'utilisation d'un insert permet de diminuer d'un facteur allant jusqu'à dix, les émissions de HAP par rapport à un foyer ouvert (Pissot, 2011).

- Emissions véhiculaires

Les émissions véhiculaires dépendent aussi fortement de différents paramètres. Le type de carburant utilisé peut entraîner une formation de HAP 3 à 4 fois supérieure (par exemple dans le cas du diesel comparé à l'essence (Miguel et al., 1998; Marr et al., 1999)). Il apparaît par contre que les HAP les plus lourds (≥ à 5 cycles aromatiques) sont principalement associés à des émissions de moteurs essence, alors que ceux de moins de 5 cycles sont plutôt issus de moteurs diesel. Un autre paramètre très important est la température du moteur : les émissions de HAP sont 20 fois supérieures dans le cas d'utilisation de moteurs à froid pour les véhicules essence (Combet et al., 1993; Devos et al., 2005) ; cette différence est moins flagrante pour les moteurs diesel. Néanmoins, l'utilisation de pots d'échappement catalytiques permet de faire chuter les émissions de HAP d'un facteur 20 à 1000 (Rogge et al., 1993; Schauer et al., 2002). Récemment, des travaux menés sur les émissions de biodiesel ont montrés que l'utilisation de ce biocarburant, pouvait conduire dans certaines conditions à une augmentation des émissions de HAP, en particulier pour les biodiesels issues d'huile de friture (Karavalakis et al., 2011a).

- Secteur industriel

Les secteurs industriels qui émettent relativement le plus de HAP sont les industries de production d'aluminium (en particulier celles utilisant le procédé de Söderberg), les cokeries, les incinérateurs, l'industrie pétrochimique, les manufactures de pneus, les cimenteries et les centrales électriques (PAHs position paper, 2001). Les HAP majoritairement formés sont des HAP de petite taille (< à 5 cycles). Ceux issus des incinérateurs et plus particulièrement de l'incinération de pneus seront plutôt présents en phase gazeuse. Ces émissions, bien qu'assez faibles à l'échelle nationale, en France, peuvent avoir un impact important à l'échelle locale et doivent donc être surveillées (Leoz-Garziandia et Collet, 2008).

III.3. CONCENTRATION ATMOSPHÉRIQUE ET RÉGLEMENTATION

Les concentrations moyennes en HAP sont de l'ordre du $ng.m^{-3}$, mais ces valeurs sont très variables en fonction du lieu de l'étude et des conditions météorologiques. Elles vont de la dizaine de $pg.m^{-3}$ dans les zones les plus éloignées de toute source, tel que le Groenland (Hoyau et al., 1996), jusqu'à plusieurs centaines de $ng.m^{-3}$ pour les épisodes de pollution dans les plus grandes villes (ex. plus de 750 $ng.m^{-3}$ à Santiago du Chili (Didyk et al.,

2000)). De manière plus générale, les valeurs urbaines (proches des sources) sont de l'ordre de la dizaine de ng.m^{-3}, et celles des sites ruraux plutôt autour de la centaine de pg.m^{-3}.

Il est également intéressant de noter que les concentrations atmosphériques en HAP présentent une forte variabilité saisonnière du fait de la différence de sources, mais aussi de leur réactivité. De manière générale, leurs concentrations sont plus élevées l'hiver que l'été (Figure III-1). Ceci s'explique principalement par le chauffage qui représentent une source additionnelle de HAP en hiver, un volume de couche de mélange plus faible et par l'activité photochimique plus importante en été (dégradation des HAP) (Ravindra et al., 2001).

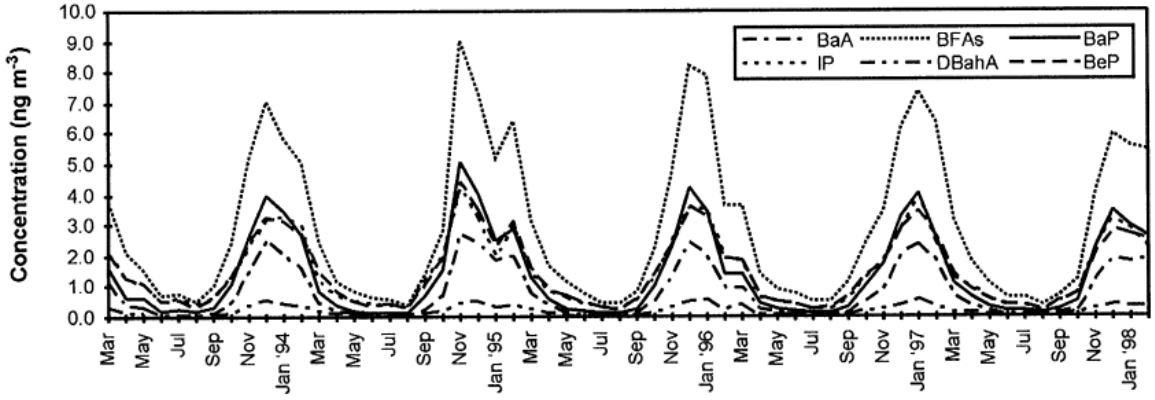


Figure III-1 : Concentrations en HAP en fonction du mois de l'année (Menichini et al., 1999)

Pour rappel, d'un point de vue législatif, en Europe, depuis le 12 octobre 2007 (IV^{ème} directive fille 2004/107/CE), les HAP dans l'atmosphère sont soumis à surveillance. La directive précise une valeur cible pour le B[a]P, choisi comme composé représentatif du mélange des HAP, de 1 ng.m^{-3} en moyenne annuelle sur la fraction particulaire PM_{10}.

III.4. PARTITION GAZ/PARTICULE ET GRANULOMÉTRIE

III.4.1. PARTITION GAZ/PARTICULE

Une fois émis dans l'atmosphère, les HAP se partagent entre les phases gazeuse et particulaire. Cette partition est régie essentiellement par leur pression de vapeur saturante, ainsi les HAP les plus légers (qui ont une pression de vapeur saturante élevée) sont majoritairement présents en phase gazeuse. A contrario, les HAP les plus lourds (présentant une pression de vapeur saturante faible), sont principalement associés à la phase particulaire (Subramanyam et al., 1994; Van Jaarsveld et al., 1997; Lee et Jones, 1999). Globalement, les HAP possédant deux noyaux benzéniques sont exclusivement en phase gazeuse, alors que ceux qui ont au moins six noyaux benzéniques ne se retrouveront dans l'atmosphère qu'en phase particulaire. Les HAP possédant de trois à cinq noyaux benzéniques sont partagés entre les deux phases (Figure III-2).

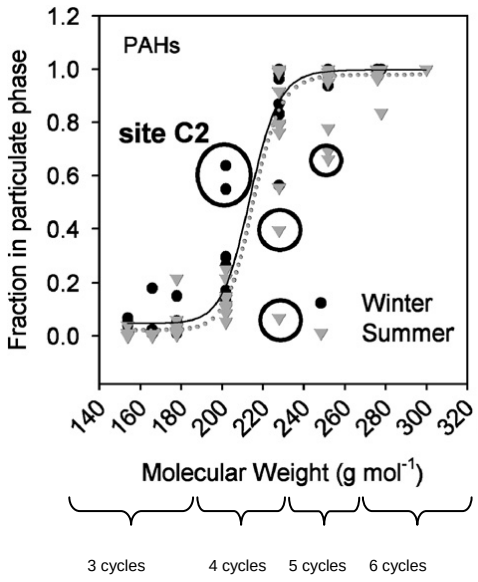


Figure III-2 : Partition moyenne des HAP entre les phases gazeuse et particulaire Alpes Françaises (Albinet et al., 2008)

La température ambiante influence également cette partition, celle-ci ayant logiquement un effet sur la pression de vapeur saturante (Baek et al., 1991). Plus la température est élevée, plus les HAP auront tendance à être en phase gazeuse. L'hiver est donc caractérisé par une plus grande proportion de HAP en phase particulaire (Miguel et al., 2004).

III.4.2. DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE DES HAP

D'un point de vue toxicologique, la connaissance de la distribution des HAP en fonction de la taille des particules est primordiale. Cette dernière est bien documentée pour différentes saisons et sites de mesures (Venkataraman et Friedlander, 1994; Allen et al., 1996; Albinet et al., 2008a; Saarnio et al., 2008; Kawanaka et al., 2009; Amador-Muñoz et al., 2010; Di Filippo et al., 2010; Gupta et al., 2011 et références citées). Ainsi, les HAP sont préférentiellement associés à des particules dont le diamètre est inférieur au micron, soit au mode fin de l'aérosol. Les distributions en fonction de la taille des particules semblent reliées à la masse moléculaire des HAP. Ainsi, les HAP les plus lourds seront associés aux particules les plus fines, alors que les plus légers se retrouveront principalement associés à des particules un peu plus grosses (Figure III-3).

Ces différences de distribution peuvent s'expliquer par des processus de volatilisation/réadsorption des HAP les plus volatils (Allen et al., 1996).

Lorsqu'ils sont émis, les HAP sont soit en phase gazeuse soit associés à des particules de petite taille (particules de nucléation). Les HAP les plus légers sont émis majoritairement en phase gazeuse et peuvent potentiellement s'adsorber ensuite sur les

particules de tailles plus grosses. A l'inverse, les HAP les plus lourds (moins volatils) restent associés à la particule sur laquelle ils ont été initialement émis. D'un point de vue sanitaire, cette répartition est d'autant plus problématique, puisque les HAP les plus nocifs (comme le B[a]P), sont associés presque exclusivement (> 90 % ; Venkataraman et Friedlander, 1994; Allen et al., 1996; Albinet et al., 2008a) aux particules les plus fines, qui pénètrent le plus profondément dans l'organisme.

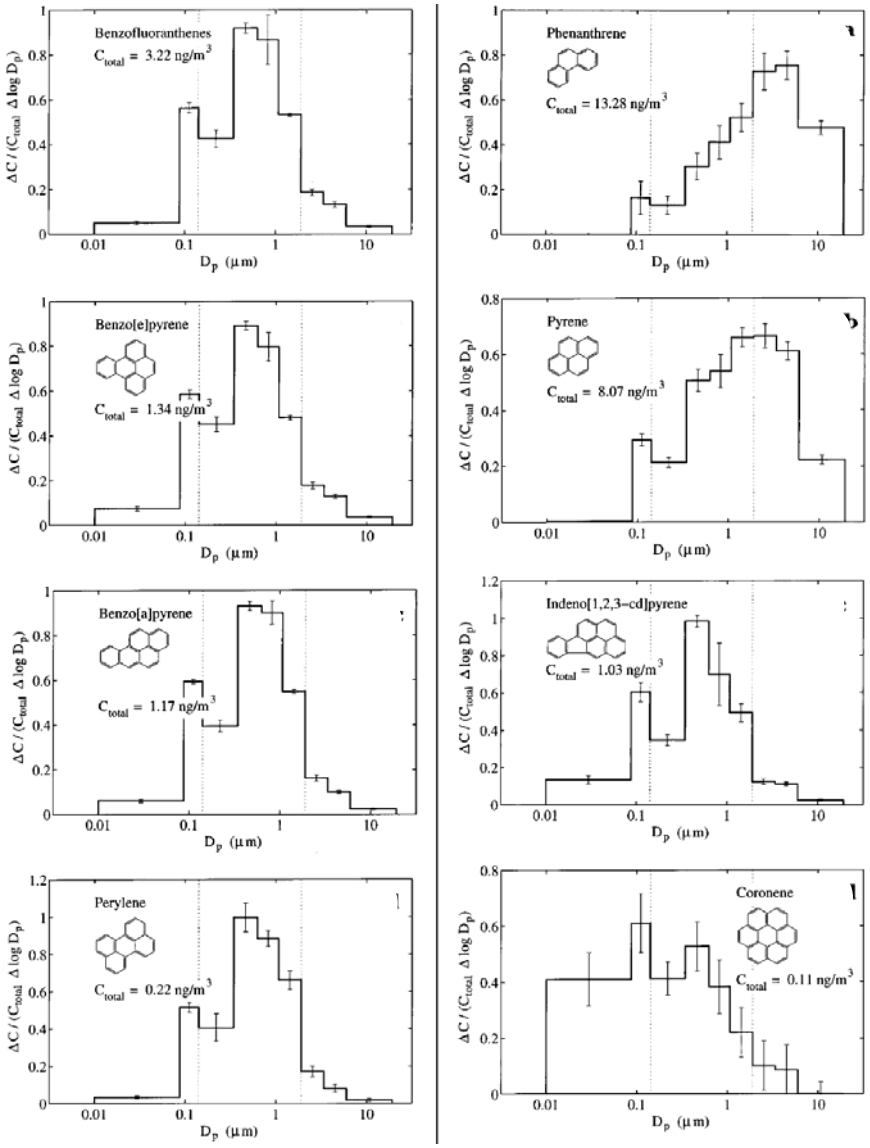


Figure III-3 : Distribution en fonction de la taille des particules des HAP de différents poids moléculaires (Chicago, Allen et al., 1996)

III.5. RÉACTIVITÉ DES HAP

Une fois dans l'atmosphère, les HAP peuvent subir de nombreuses réactions entraînant leur dégradation et/ou leur transformation chimique. Les principaux composés impliqués dans ces réactions chimiques sont les oxydants atmosphériques majeurs tels que

l'ozone, les oxydes d'azote ou encore le radical hydroxyle (cf. I.2). La photolyse directe joue également un rôle important vis-à-vis de leur dégradation.

De nombreuses études ont été menées sur la réactivité des HAP en phase gazeuse (Pitts Jr et al., 1978; Atkinson et al., 1989; Atkinson et al., 1990; Atkinson et Arey, 1994; Helmig et Harger, 1994; Wang et al., 2007; Lee et Lane, 2010). Par contre, les réactions en phase particulaire sont bien moins documentées en raison de la difficulté de mise en œuvre de telles expériences. En effet, il est difficile de refléter la réalité des réactions atmosphériques tant les paramètres sont nombreux. Ainsi, afin de produire des particules en laboratoire, différentes techniques ont été mises en œuvre, pour adsorber des HAP sur les particules modèles. Ceci est fait la majeure partie du temps en laboratoire par un échange liquide/solide (Alebic-Juretic et al., 1990; Alebic-Juretic et al., 2000) ne reflétant pas la réalité de l'atmosphère car les processus de formation (et donc les interactions particule-HAP) ne sont logiquement pas les mêmes. La difficulté à concevoir des dispositifs instrumentaux reflétant la réalité atmosphérique est un deuxième frein aux expérimentations hétérogènes. Les techniques les plus utilisées à ce jour sont les réacteurs à lit fluidisé, les réacteurs à écoulement, les réacteurs quasi-statique et les chambres de simulation (Alebic-Juretic et al., 1990; Alebic-Juretic et al., 2000; Pöschl et al., 2001; Esteve et al., 2004; Perraudin et al., 2005; Esteve et al., 2006; Perraudin et al., 2007b; Hallquist et al., 2009; Miet et al., 2009c). En raison de la diversité de ces dispositifs expérimentaux et de leur mode de fonctionnement, la comparaison des résultats obtenus reste délicate. Néanmoins, ces expérimentations permettent de comprendre certains processus régissant ces réactions, tels que par exemple les oxydants responsables ou les produits de dégradation. Parmi ces produits, la formation de dérivés oxygénés et nitrés (OHAP et NHAP) a été mis en évidence dans différentes études (Pitts Jr et al., 1978; Ishii et al., 2000; Perraudin et al., 2007b; Miet et al., 2009c; Cazaunau et al., 2010; Zhang et al., 2011 et références incluses).

Les mécanismes réactionnels homogènes étant différents des mécanismes hétérogènes, les études en phase gazeuse ne peuvent être transposées à la phase particulaire. Compte-tenu du contexte de la présente étude, portant uniquement sur les espèces en phase particulaire, la suite de cet exposé présentera principalement les réactions hétérogènes impliquant des HAP.

III.5.1. LA PHOTOLYSE

La photolyse est le processus de décomposition d'espèces chimiques sous l'effet de la lumière. Cette dernière est une voie majeure de dégradation des HAP particulaires (Yu, 2002; Vione et al., 2004). Les propriétés physico-chimiques des particules sur lesquelles ils sont adsorbés influencent fortement leur réactivité (Behymer et Hites, 1985; Behymer et Hites, 1988; Fioressi et Arce, 2005; Vione et al., 2006). Ainsi, les réactions qui ont lieu sur

des particules minérales sont plus rapides que celles se déroulant sur des surfaces carbonées. Il semble que la teneur en carbone soit un facteur déterminant : ainsi, plus le pourcentage de carbone de la particule est élevé, plus le HAP sera stabilisé (Behymer et Hites, 1985). L'âge des particules est également un paramètre à considérer, les réactions qui ont lieu à la surface de suies fraîchement émises sont plus rapides que celles sur des suies plus âgées. Enfin, un autre paramètre important est la structure du HAP lui-même. En effet, tous les HAP ne réagissent pas à la même vitesse, certains, comme le benzo[a]pyrène sont très réactifs et se dégradent donc très rapidement (Matsuzawa et al., 2001). Les premières études effectuées par les équipes de Lee-Ruff (Lee-Ruff et al., 1986) et Pitts (Pitts Jr, 1983) indiquent que la lumière active l'oxygène de l'air pour former un oxygène singulet, ce dernier vient ensuite se fixer sur le benzo[a]pyrène. Koeber et al., (1999) semblent même indiquer qu'une corrélation claire existe ente la formation de benzo[a]pyrène-diones (produits formés par exposition de B[a]P à la lumière) et l'intensité lumineuse (Figure III-4).

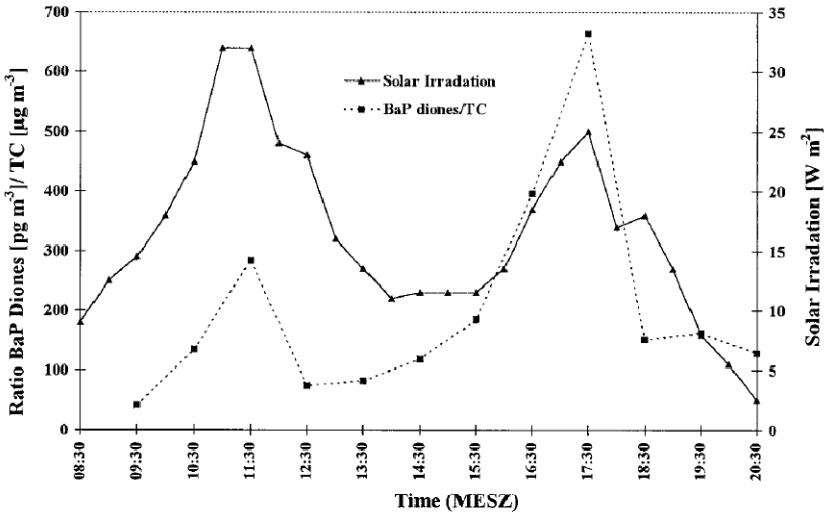


Figure III-4 : Corrélation entre l'irradiation solaire et la formation de benzo[a]pyrène-diones (Munich, Koeber et al., 1999)

III.5.2. RÉACTIVITÉ DES HAP AVEC LES OXYDANTS ATMOSPHÉRIQUES

Outre, les réactions de photodégradation, les HAP particulaires peuvent réagir avec les oxydants atmosphériques. Les premiers travaux portant sur la réactivité hétérogène ont été réalisés en déposant des HAP sous forme liquide sur des surfaces inertes (filtre, pyrex, gel de silice…) (Pitts Jr et al., 1978; Barbas et al., 1996; Ishii et al., 2000; Bertram et al., 2001; Esteve et al., 2003). Par la suite, des particules modèles (silice, alumine, sels de mer, acide azelaïque, graphite…), enrobées avec un ou plusieurs HAP, ont été exposées à différents oxydants atmosphériques (Pöschl et al., 2000; Esteve et al., 2003; Perraudin et al., 2005; Kwamena et Abbatt, 2008; Miet et al., 2009c; Carrara et al., 2010; Cazaunau et al.,

2010; Zhang et al., 2011). D'autres études ont également été réalisées sur des particules naturellement chargées en HAP générées en laboratoire (brûleur à carburant liquide) (Kwamena et Abbatt, 2008; Nguyen et al., 2009; Bedjanian et Nguyen, 2010; Bedjanian et al., 2010), des particules directement collectées à l'échappement de véhicules diesel (Kamens et al., 1990; Esteve et al., 2006; Rattanavaraha et al., 2011) ou issues de la combustion de bois (Kamens et al., 1985; Bell et Kamens, 1986). Enfin, des réactions sur des particules prélevées en air ambiant ont été étudiées en effectuant un dopage en oxydant pendant la phase même de prélèvement (Lindskog, 1983; Vaeck et Cauwenberghe, 1984; Leoz-Garziandia, 1998). Plusieurs études ont été réalisées à l'université de Bordeaux mettant en présence différents oxydants gazeux avec un ou plusieurs HAP en phase particulaire (Esteve et al., 2004; Esteve et al., 2006; Perraudin et al., 2007b; Perraudin et al., 2007a; Miet et al., 2009c; Cazaunau et al., 2010). Le nombre de dispositifs utilisés illustre bien la complexité de ce type d'études, il en ressort néanmoins certaines informations générales.

Comme observé pour la photodégradation, la nature et l'âge de la particule sur laquelle le HAP est déposé constituent des facteurs déterminants. Les propriétés physico-chimiques des particules peuvent rendre les HAP plus ou moins accessibles aux oxydants. L'apparition d'un plateau a été constatée sur les courbes de dégradation dans le cas de particules de graphite (Esteve et al., 2004), alors que sur des particules de silice, les HAP peuvent être totalement dégradés. La nature de l'oxydant est aussi un paramètre important : en fonction de l'oxydant, les vitesses de réaction seront différentes, mais les produits formés également. Calvert et al., (2002), par exemple, ont conclu que la réaction des HAP avec l'ozone conduisait à la formation de diacides, de cétones et de quinones. De même, Inazu et al., (1996) ont montré que la réaction de HAP avec du dioxyde d'azote conduisait à des dérivés nitrés (Inazu et al., 1996). Les réactions hétérogènes avec le radical hydroxyle sont bien moins documentées de par la difficulté de générer puis suivre ce type de radical extrêmement réactif. Enfin, il ressort notamment de ces études, que le benzo[a]pyrène est parmi les HAP les plus réactifs.

Le benzo[a]pyrène a fait l'objet de nombreuses études, principalement en raison de sa toxicité avérée et de sa forte réactivité. Ainsi, les études réalisées mettant en présence NO_2 et le B[a]P déposé en solution sur un filtre de quartz (Pitts Jr et al., 1978; Pitts Jr et al., 1980; Pitts Jr, 1983; Ishii et al., 2000), ont permis de déterminer que les produits majoritairement formés sont essentiellement le 6-nitroB[a]P (à 80 %) et, dans une moindre mesure, les 1-nitroB[a]P et 3-nitroB[a]P. Il a également été vu que dans certaines conditions (pour de fortes concentration en NO_2), la formation de 1,6-dinitroB[a]P et de 3,6-dinitroB[a]P pouvait être observée (Ishii et al., 2000). Bien que ces B[a]P dinitrés ne soient présents

qu'en très faibles concentrations dans l'atmosphère, ils s'avèrent bien plus mutagènes que tous les autres produits de dégradation et ne peuvent pas être négligés.

L'étude réalisée par Ishii et al., (2000), a proposé le fait que la formation de nitro-B[a]P avait lieu principalement à l'obscurité. En effet, dans cette étude, pour laquelle le B[a]P en solution est déposé sur un filtre de quartz, puis exposé à différentes conditions (présence de NO_2 seul, de NO_2 + O_3 et de NO_2 + lumière), il apparaît que c'est dans le cas où la réaction avec NO_2 est effectuée dans l'obscurité que les rendements les plus importants en nitro-B[a]P ont été observés. Mais cela peut être un leurre car la présence de lumière peut aussi entraîner la photodégradation des nitro-B[a]P potentiellement formés. L'ozone, quant à lui, peut également dégrader les nitro-B[a]P pour former des lactones et d'autres produits oxygénés.

L'oxydation du B[a]P par l'ozone a également été largement étudiée. Pitts et al., ont montré dès 1978 que du B[a]P en solution déposé sur un filtre de quartz exposé à 11 ppm d'ozone dans l'obscurité, se dégradait pour former des dérivés oxygénés (principalement des quinones). Par la suite, les mêmes auteurs ont montré qu'en exposant du B[a]P en solution déposé sur un filtre à des concentrations de 200 ppb d'ozone dans le noir, 50 % du B[a]P réagissait en une heure et 80 % en quatre heures (Pitts Jr et al., 1980). Les produits majoritairement formés sont la 1,6-, 3,6- et 6,12-B[a]P-quinones et dans une moindre mesure du B[a]P-4,5-époxyde, qui bien que formé en faible quantité, présente une action mutagène importante. La réactivité du B[a]P sur des suies en présence d'ozone (Leoz-Garziandia, 1998; Letzel et al., 1999) a également été étudiée : les auteurs sont parvenus sensiblement aux mêmes résultats en identifiant la formation d'une lactone sans toutefois expliquer le mécanisme de formation de cette dernière. Des mécanismes de dégradation des HAP ont été proposés, ainsi la plupart des études traitant de l'oxydation des HAP propose un chemin réactionnel impliquant l'ozonation d'une double liaison conduisant à un diacide, suivie d'un pontage pouvant former des quinones (Calvert et al., 2002) (Figure III-5).

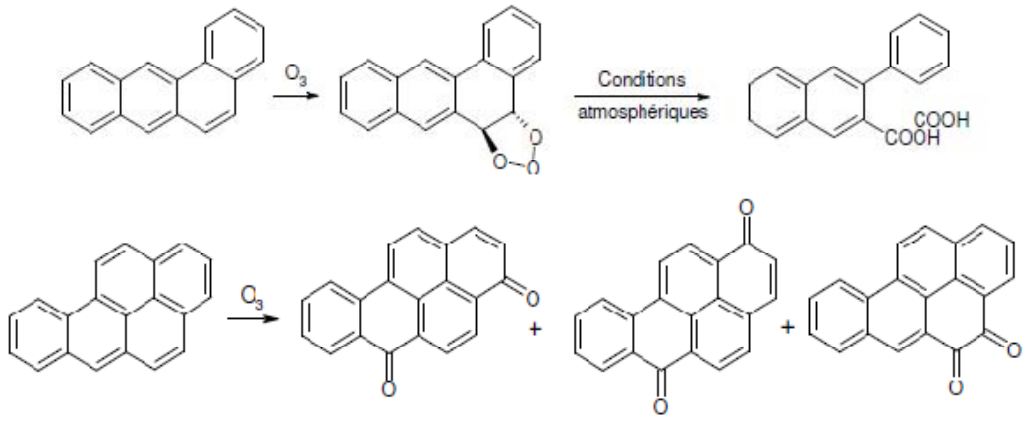


Figure III-5 : Mécanisme proposé pour l'oxydation des HAP par l'ozone (Calvert et al., 2002)

III.5.3. ARTEFACTS DE PRÉLÈVEMENTS

Les dégradations que subit le HAP peuvent intervenir dans l'atmosphère mais aussi durant la phase de prélèvement, sur le support prévu à cet effet. Si la réaction intervient sur le support de prélèvement, elle peut être considérée comme un artefact de mesure ayant comme conséquence la sous-estimation des concentrations réelles pour le HAP considéré.

Plusieurs types d'artefacts de prélèvements qu'ils soient positifs (surestimation) ou négatifs (sous-estimation), peuvent se produire au cours de la phase de prélèvement. En effet, l'adsorption de composés gazeux sur la phase particulaire peut intervenir au cours du prélèvement (McMurry, 2000) entraînant donc une mauvaise quantification des espèces en phase particulaire. A l'inverse, la volatilisation des espèces associées à la phase particulaire peut être provoquée par le passage d'un important volume d'air pendant les prélèvements de longues durées, en particulier pour les prélèvements réalisés avec des préleveurs haut-débits (McMurry, 2000; Goriaux et al., 2006). Enfin, un artefact dû à la dégradation des HAP par les oxydants atmosphériques, au cours du prélèvement sur le filtre a été observé dans différentes études et ont récemment fait l'objet d'une revue (Menichini, 2009) qui résume les différentes études menées ces dernières années sur le sujet.

Les premières études réalisées par Lindskog en 1983 mettent en œuvre un dispositif permettant d'introduire de l'ozone et du dioxyde d'azote durant un prélèvement de particules en amont du filtre (Lindskog, 1983). Les résultats de cette étude montrent que l'ajout de dioxyde d'azote entraîne une diminution de la teneur en HAP mesuré. Au contraire, l'ajout d'ozone semble n'avoir aucune influence. Ce résultat a été confirmé par une autre équipe lors d'une étude mettant en parallèle deux préleveurs dont un était équipé d'introduction d'ozone (Brorström et al., 1983). Plus tard, des prélèvements sur des filtres dopés avec des HAP deutérés ont été effectués dans un tunnel, où les taux en dioxyde d'azote sont régulièrement très élevés (Dimashki et al., 2000). Seulement une très faible formation de nitro-HAP deutérés avait pu être mise en évidence.

Cependant, et malgré des résultats assez controversés, des dispositifs permettant de piéger l'ozone en amont du filtre au cours du prélèvement ont vu le jour, sur le marché ou ont été développés dans des laboratoires de recherche. Ces dispositifs sont appelés « scrubbers » ou « dénudeurs ». Ainsi, à partir des années 2000, des études de terrain mettant en œuvre ce type de dispositifs ont été réalisées.

Ces études ont mis en évidence que l'utilisation d'un dénudeur à ozone pouvait protéger (au moins en partie) les HAP particulaires, d'une oxydation pendant le prélèvement, confirmant l'existence d'un artefact (Schauer et al., 2003; Tsapakis et Stephanou, 2003; Goriaux et al., 2006; Liu et al., 2006). Néanmoins, il semble que cet artefact soit fortement dépendant des conditions météorologiques, de l'âge des particules, mais aussi

particulièrement du HAP considéré. Ainsi, toutes ne présentent pas les mêmes conclusions quant à ces artefacts. Il apparaît tout de même, que le B[a]P soit systématiquement sous-estimé en l'absence de dénudeur à ozone. De plus, en raison de son implication dans la directive européenne 2004/107/CE et sa forte réactivité, ce dernier a été particulièrement étudié.

Une autre étude réalisée en 2003 (Schauer et al., 2003) mettant en parallèle deux préleveurs avec et sans dénudeur a montré une corrélation quasi-linéaire entre la quantité d'ozone dans l'air et la dégradation du B[a]P. Les mêmes constatations ont été faites dans une autre étude similaire menée en 2006 (Liu et al., 2006). Il apparaît également que l'effet du dénudeur semble dépendre des conditions de prélèvement et principalement de l'âge des masses d'air (Goriaux et al., 2006). En effet, Goriaux et al., proposent l'hypothèse que la dégradation du B[a]P ait lieu en partie dans l'atmosphère et en partie sur le support de prélèvement. Ainsi, en fonction de la proximité des sources, la teneur en oxydant, la photochimie,… les quantités de B[a]P ne seront pas affectées de la même façon par la présence d'un dénudeur. Il apparaît donc que les sites les plus affectés par la présence de dénudeur soient les sites proches des sources de HAP, mais pour lesquels les concentrations d'ozone et la photochimie sont assez faibles. Dans ce cas, les masses d'air ne sont que peu dégradées avant le prélèvement, et les dénudeurs sont donc très utiles.

L'hypothèse que proposent Goriaux et al., rejoint les observations d'un plateau de réactivité déjà envisagé lors l'étude des réactions de HAP adsorbés sur de particules de graphite (Esteve et al., 2004; Perraudin et al., 2007b). Enfin, l'étude de Goriaux et al., semble indiquer également qu'un des facteurs déterminant de la présence d'artefacts de prélèvement est logiquement la durée même de ce prélèvement et donc la durée d'exposition aux oxydants, plutôt que la concentration en oxydants.

En France, une grande part des travaux concernant les essais mettant en parallèle des appareils munis ou non de dénudeurs à ozone, ont été réalisés par le laboratoire de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA). Dans le bilan de ces travaux publié en 2010 (Harel et Leoz-Garziandia, 2010), les conclusions obtenues rejoignent celles et Menichini et al., à savoir des pertes en B[a]P allant de 20 % à 60 % en travaillant sans dénudeur.

IV. LES DERIVES NITRES ET OXYGENES DES HAP

IV.1. LES HAP NITRÉS (NHAP)

IV.1.1. GÉNÉRALITÉS

Les HAP nitrés (NHAP) sont des composés formés par ajout d'un ou plusieurs groupements NO_2 sur un HAP parent. Cet ajout de NO_2 peut se faire par au moins deux voies.

- La nitration électrophile, qui a lieu au cours de processus de combustion pendant lesquels les HAP sont émis (Nielsen, 1984).

- La formation dans l'atmosphère par réactions en phase gazeuse ou hétérogènes *via* différents processus. Le jour, la formation des NHAP se déroule par ajout de radicaux hydroxyles suivie de l'addition de NO_2 et l'élimination d'une molécule d'eau. La nuit, la réaction est initiée par le radical nitrate, suivi de l'addition de NO_2 et la perte d'acide nitrique (HNO_3). Une autre voie de formation possible a lieu en phase particulaire ; les agents de nitration (gazeux) réagissent avec les HAP adsorbés sur des particules en présence d'acide nitrique, qui va jouer le rôle de catalyseur. Ces réactions en l'absence d'acide nitrique ont longtemps été décrites comme négligeables (Schauer et al., 2003). Cependant, des études ont récemment montré que la nitration du pyrène et du benzo[a]pyrène adsorbés sur des particules de silice pouvait conduire à la formation de NHAP, en présence de NO_2 seul (Miet et al., 2009c; Cazaunau et al., 2010).

Les concentrations rencontrées dans l'atmosphère sont de l'ordre de 0,1 à 1000 $pg.m^{-3}$ pour les phases gazeuse et particulaire. Les NHAP les plus abondants sont les nitronaphtalènes en phase gazeuse et les 2-nitrofluoranthène et 9-nitroanthracène en phase particulaire (Hayakawa et al., 1995b; Ciccioli et al., 1996; Feilberg et al., 2001; Feilberg et Nielsen, 2001; Bamford et Baker, 2003; del Rosario Sienra et Rosazza, 2006; Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008b; Valle-Hernandez et al., 2010; Wang et al., 2011).

IV.1.2. SOURCES

Comme mentionné précédemment, les sources de NHAP sont les émissions primaires, lors de processus de combustion et leur formation secondaire dans l'atmosphère.

IV.1.2.1. LES NHAP PRIMAIRES

Une des principales sources primaires de NHAP est la combustion de carburant, plus précisément de carburant diesel que d'essence (Hayakawa et al., 1994; Sera et al., 1994). Récemment, des études ont montré que la combustion de biocarburants pouvait émettre des quantités de NHAP plus importantes que la combustion de carburant diesel (Karavalakis et

al., 2011a; Karavalakis et al., 2011b). Par ailleurs, des études ont montré que la formation *in situ* de NHAP était considérable à la surface des filtres à particules de véhicules diesel, ces derniers servant de support de réaction (Carrara et al., 2010; Carrara et Niessner, 2011). Dans ce cas, les émissions seront donc considérées comme primaires. D'autres sources telles que les émissions industrielles (Nassar et al., 2011), les incinérateurs (DeMarini et al., 1996) ou encore le chauffage domestique (Kinouchi et al., 1988) émettent également des NHAP, mais en moindres quantités.

Les composés les plus abondants dans les fumées d'échappements des véhicules diesel et essence sont le 1-nitropyrène, le 2-nitrofluorène et certains nitrofluoranthènes (Paputa-Peck et al., 1983; Schuetzle et Perez, 1983; Beije et Moller, 1988; Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000), en phases gazeuse et particulaire.

IV.1.2.2. LES NHAP SECONDAIRES

La formation des NHAP a été largement étudiée en laboratoire en phase gaz et particulaire. Les modes de formation dépendent du type d'oxydant, mais également de l'état (solide ou gazeux) dans lequel se trouve le HAP.

Comme présenté précédemment, les réactions de nitration des HAP en phase gazeuse sont différentes selon qu'elles aient lieu le jour ou la nuit. En effet, les réactions diurnes sont initiées par le radical hydroxyle (essentiellement présent le jour). Ce dernier vient s'additionner sur une insaturation du HAP, puis une molécule de NO_2 complète cette addition, entraînant le départ d'eau (Helmig et Harger, 1994; Arey, 1998; Vione et al., 2004) (Figure IV-1). Les NHAP ainsi formés ont une pression de vapeur saturante assez faible et vont donc se condenser rapidement sur la phase particulaire (Atkinson et Arey, 1994).

Pendant la nuit, la formation des NHAP est initiée par le radical nitrate qui se fixe sur le HAP. Une molécule de NO_2 vient ensuite s'additionner, entrainant le départ d'acide nitrique (Atkinson et Arey, 1997; Vione et al., 2004) (Figure IV-2). Ces réactions ont lieu principalement la nuit car le radical NO_3 se photolyse très rapidement.

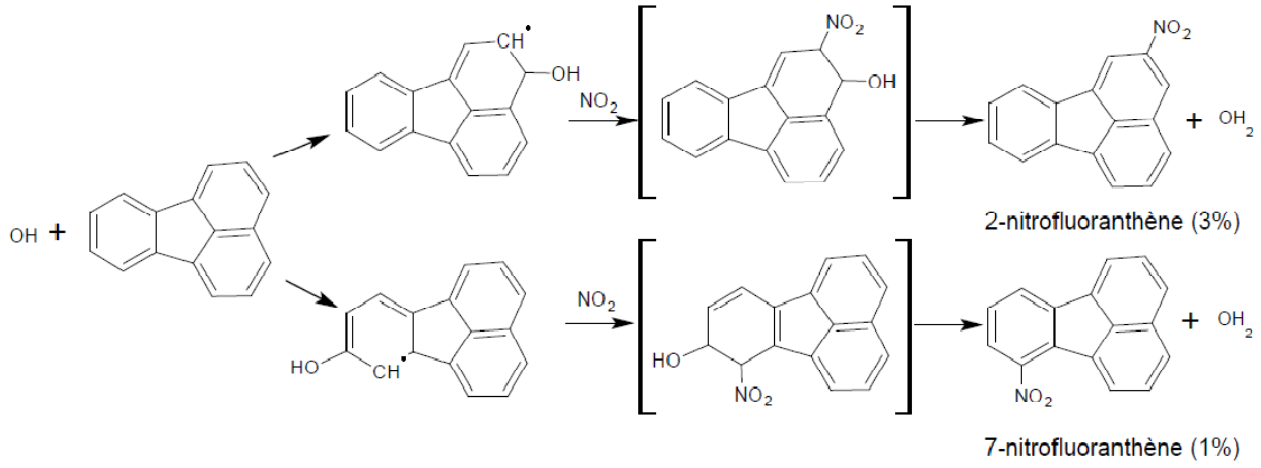


Figure IV-1 : Mécanisme d'oxydation diurne du fluoranthène (Arey, 1998)

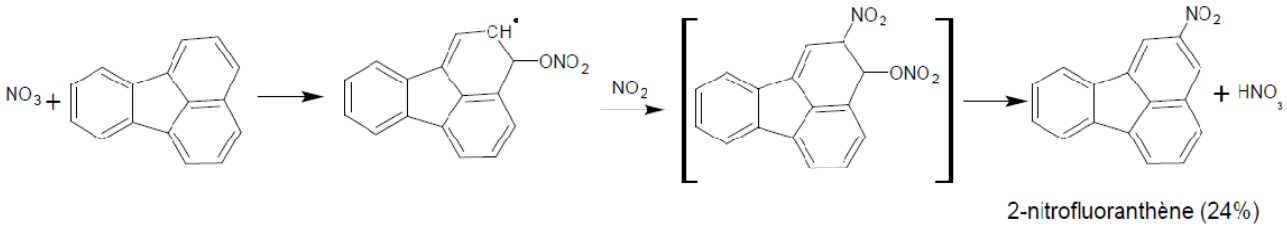


Figure IV-2 : Mécanisme d'oxydation nocturne du fluoranthène (Atkinson et Arey, 1997)

Comme précisé dans le chapitre précédent, les réactions hétérogènes ont été moins étudiées en raison de la complexité à les mettre en œuvre. La formation de NHAP en phase particulaire a majoritairement lieu en présence de NO_2 + HNO_3 ou N_2O_5. Les premières études ont mis en évidence la formation de NHAP à la surface de différents types de supports, lorsqu'ils sont exposés à du dioxyde d'azote en présence d'acide nitrique (Pitts Jr et al., 1978; Jäger et Hanus, 1980; Tokiwa et al., 1981). La formation hétérogène de NHAP en présence de N_2O_5 a ensuite été mise en évidence en 1990 sur des suies de combustion de bois (Kamens et al., 1990), puis sur des supports d'autre nature (Kwamena et Abbatt, 2008).

Plus récemment, des études ont montré que la formation de NHAP en phase particulaire était également possible en présence de NO_2, initiée par le radical OH (Esteve et al., 2003; Esteve et al., 2004; Esteve et al., 2006; Miet et al., 2009a; Cazaunau et al., 2010) et NO_3 (Kwamena et Abbatt, 2008; Zhang et al., 2011).

Un mécanisme proposé pour la formation de nitro-B[a]P consiste en l'addition d'une première molécule de NO_2 sur le B[a]P, conduisant à la formation de B[a]P mono-nitré instable. Une deuxième molécule de NO_2 vient ensuite s'additionner, entraînant le départ

d'acide nitrique, pour conduire à la formation d'un mélange d'isomères : les 1-, 3- et 6-nitroB[a]P (Figure IV-3).

Bien que les formations des NHAP en phase gazeuse et particulaire puissent avoir lieu avec les mêmes oxydants, certains produits sont exclusivement formés par un type de processus. Par exemple, le 9-nitroanthracène est seulement formé de manière hétérogène en présence de OH (Esteve, 2002), alors que le 2-nitrofluoranthène est exclusivement formé en phase gazeuse (Arey et al., 1986; Atkinson et al., 1987).

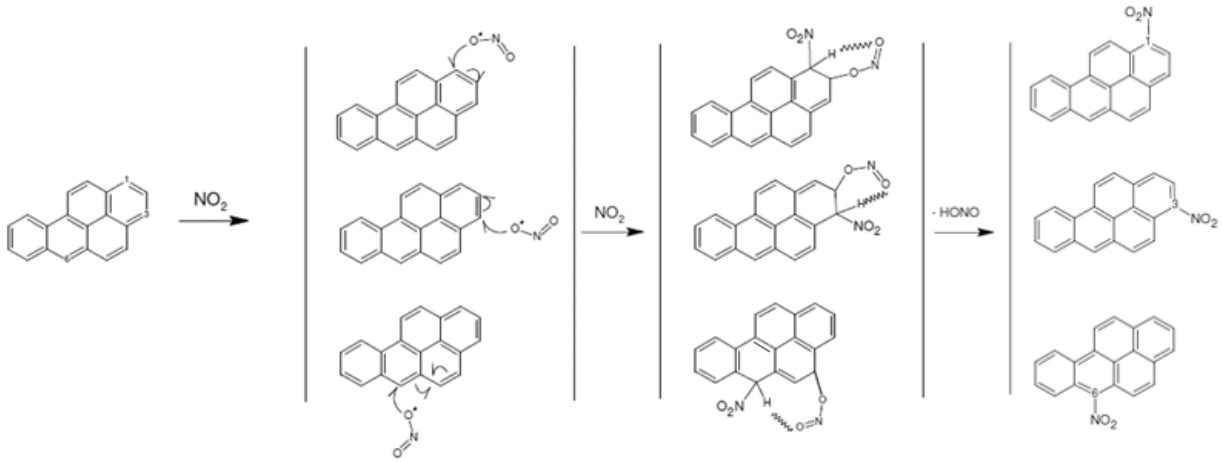


Figure IV-3 : Mécanisme d'oxydation du B[a]P par NO_2 (Cazaunau et al., 2010)

IV.1.3. PARTITION GAZ / PARTICULES ET GRANULOMÉTRIE

IV.1.3.1. PARTITION GAZ / PARTICULES

De la même manière que les HAP, les NHAP sont partagés entre les phases gazeuse et particulaire (Atkinson et Arey, 1994; Wilson et al., 1995; Dimashki et al., 2000; Bamford et Baker, 2003; Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008b; Araki et al., 2009). La répartition entre les deux phases est essentiellement régie par leur pression de vapeur saturante, la température ambiante, mais également leur source (primaire ou secondaire) (Wilson et al., 1995; Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008b), comme l'illustre la Figure IV-4. Néanmoins, il apparaît que les NHAP sont plus largement associés à la phase particulaire que les HAP. Ainsi, seuls les NHAP ayant deux cycles benzéniques (1- et 2-nitronaphtalène) sont majoritairement associés à la phase gazeuse, alors que les autres sont répartis entre les deux phases. De par leur faible pression de vapeur saturante (< 10^{-4} Pa à 20 °C) (Yaffe et al., 2001), même les NHAP formés par réactions en phase en gazeuse (2-nitrofluoranthène et 2-nitropyrène) vont se condenser rapidement sur des particules présentes dans l'air ambiant (Fan et al., 1995).

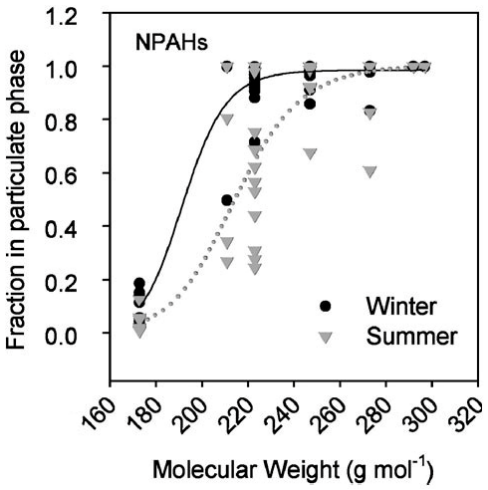


Figure IV-4 : Partition gaz/particule des NHAP en fonction de leur poids moléculaire dans les Alpes Françaises (Albinet et al., 2008b)

IV.1.3.2. GRANULOMÉTRIE

A ce jour, relativement peu d'études traitent de la distribution en taille des NHAP (Hayakawa et al., 1995a; Hayakawa et al., 1995b; Cecinato et al., 1999; Jinhui et Lee, 2000; Kawanaka et al., 2004; Albinet et al., 2008a; Kawanaka et al., 2009; Ladji et al., 2009; Di Filippo et al., 2010; Teixeira et al., 2011). Les répartitions sont très inégales en fonction de la saison et de la typologie du site de prélèvement. Ainsi, les profils des NHAP sont plus étalés durant l'été, en raison de processus de volatilisation/réadsorption importants quand les températures sont élevées (Albinet, 2006; Albinet et al., 2008a; Teixeira et al., 2011). De même, l'hiver est caractérisé par une distribution déplacée vers de plus grosses particules que l'été. En effet, durant l'hiver, les températures sont plus basses et l'humidité relative plus importante, ce qui peut conduire, lors de forts évènements de pollution, à la coagulation des particules entraînant leur grossissement (Di Filippo et al., 2010). Globalement, ces études montrent que les NHAP sont associés à plus de 90 % à la fraction fine de l'aérosol (D_p < 1 µm) et qu'environ 20 % sont associés aux particules ultrafines (D_p < 0,1 µm) (Figure IV-5). Ce résultat est très important d'un point de vue toxicologique puisque, comme précisé précédemment, les particules les plus fines peuvent pénétrer plus profondément dans le système pulmonaire.

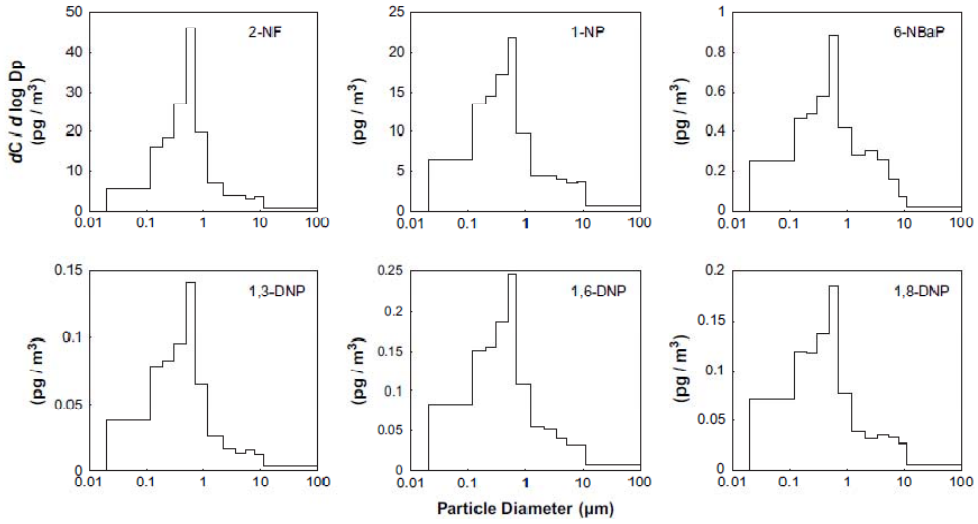


Figure IV-5 : Distribution en taille de 6 NHAP sur un site trafic en hiver (Kawanaka et al., 2008)

IV.1.4. ASPECTS TOXICOLOGIQUES

La toxicité des NHAP est relativement bien documentée. En effet, au milieu des années 70, avec la mise au point du test d'Ames[2], les NHAP ont été reconnus comme de puissants mutagènes (Pitts Jr et al., 1978; Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000). Depuis ces années, le nombre de publications traitant des NHAP a considérablement augmenté. Il a été démontré que les NHAP pouvaient être jusqu'à 100000 fois plus cancérigènes que les HAP (Durant et al., 1996; Durant et al., 1998). De plus, contrairement aux HAP, les NHAP présentent des propriétés mutagènes directes sans la nécessité d'activation enzymatique (Schuetzle et Perez, 1983; Durant et al., 1996; Durant et al., 1998). Les NHAP identifiés comme ayant les plus forts potentiels cancérigènes sont le 3,6-dinitrobenzo[a]pyrène, le 3,7-dinitrofluoranthène, le 3,9-dinitrofluoranthène, le 6-nitrochrysène, le 1-nitropyrène, le 4-nitropyrène, le 1,6-dinitropyrène et le 1,8-dinitropyrène, ce dernier est le plus puissant mutagène décrit dans la littérature (Pedersen et al., 2004; Pedersen et al., 2005; NTP, 2011).

[2] Le test d'Ames est un test de mutagenèse proprement dit. Il consiste à examiner si une substance chimique ou un agent physique est capable d'induire des mutations spécifiques chez différentes souches de *Salmonella typhimurium* (bactéries).

IV.1.5. RÉACTIVITÉ

Comme les HAP, les NHAP peuvent réagir sous l'action d'oxydants gazeux ou de la lumière.

IV.1.5.1. PHOTODÉGRADATION DES NHAP

Différentes études ont été menées sur la photolyse des NHAP. Ces études ont été réalisées sur des NHAP différents et surtout dans des états différents (liquide, gazeux ou particulaire) rendant les comparaisons délicates. Les premières études se sont déroulées en exposant des NHAP (9-nitroanthracène, 1-nitropyrène, 6-nitrobenzo[a]pyrène…) en solution dans différents solvants (Holloway et al., 1987; Yang et al., 1995; Feilberg et Nielsen, 2000b; Muck et al., 2002; Cvrckova et Ciganek, 2005). Ces travaux ont permis de mettre en évidence que la dégradation des NHAP était liée à l'orientation du groupement nitré. Ainsi, les NHAP se dégradent plus rapidement lorsque le groupement NO_2 est hors du plan, que lorsque que celui-ci est parallèle (Yang et al., 1995; Warner et al., 2004). La photodégradation des NHAP en phase liquide semble conduire principalement à la formation d'espèces oxygénées (quinones, diols…).

Les études réalisées en phase gazeuse ont montré notamment, que la dégradation du 1-nitronaphtalène était bien plus rapide que celle du 2-nitronaphtalène, avec un temps de vie 20 fois plus important pour le 2-nitronaphtalène (Atkinson et al., 1990; Feilberg et al., 1999; Phousongphouang et Arey, 2003). Il apparaît donc que la photolyse soit la voie de dégradation majoritaire du 1-nitronaphtalène, alors que d'autres voies de dégradation doivent être prépondérantes pour le 2-nitronaphtalène, telles que des oxydations radicalaires directes.

En phase particulaire, la dégradation des NHAP semble moins favorable qu'en phase gazeuse, quel que soit le support. Il a même été montré par Atkinson et Arey (1994), que les NHAP associés à des particules sont totalement ou partiellement protégés de la photolyse. Néanmoins, d'autres études menées sur des suies diesel fraichement émises, enrobées avec des NHAP, ont montré que la dégradation notamment du 6-nitrobenzo[a]pyrène, du 1-nitropyrène et du 2-nitropyrène étaient possibles (Kamens et al., 1994). Les différences observées semblent principalement liées à l'âge des particules. Sur ce sujet, les études réalisées sur des suies diesel plus âgées (particules standard - NIST SRM 1650), montrent que les NHAP adsorbés à la surface des particules ne sont pas dégradés par la lumière. Les mêmes observations ont été faites pour des cendres de charbon (Holder et al., 1994). Fan et al., (1996) ont montré que la vitesse de dégradation en présence de lumière était du même ordre pour des particules issues de combustion diesel ou de bois. Néanmoins, il apparait que sur des supports très différents (alumine, silice, carbone, cellulose), les taux de dégradations

sont différents (Warner et al., 2004). La variabilité des résultats obtenus au cours de ces études illustrent bien l'influence que peut avoir la nature de la particule à laquelle est associé le NHAP, dans sa photodégradation (Fan et al., 1995; Fan et al., 1996a; Feilberg et Nielsen, 2000a; Feilberg et Nielsen, 2001).

IV.1.5.2. OXYDATION CHIMIQUE DES NHAP

La réactivité des NHAP gazeux avec les oxydants atmosphériques semble être négligeable vis-à-vis de la photodégradation (Atkinson et al., 1989). Cependant, il apparait que pour certains NHAP (2-nitronaphtalène), la réactivité avec le radical OH peut être compétitive avec la photolyse (Feilberg et al., 1999).

La réactivité chimique des NHAP en phase particulaire a été assez peu étudiée. Les auteurs d'une étude réalisée dans les années 80 n'ont observé aucune dégradation du 1-nitropyrène adsorbé sur des filtres en téflon ou du verre, lors de son exposition à NO_2, O_3 ou SO_2 (Grosjean et al., 1983). Depuis, plusieurs études ont montré que la dégradation des NHAP en phase particulaire était possible lors de l'exposition à différents oxydants atmosphériques. Ainsi, l'exposition de suies en chambre atmosphérique à NO_2 et O_3 combinés, a mis en évidence la dégradation de nitropyrènes et de nitrofluoranthènes (Fan et al., 1996b). L'étude du 1-nitropyrène a donné lieu à plusieurs publications. En effet, la formation de dinitropyrènes a été observée en exposant des particules diesel enrobées avec du 1-nitropyrène à différentes concentrations de NO_2 (Lee et al., 1989). Récemment, les travaux de Miet et al., ont mis en évidence la dégradation de 1-nitropyrène adsorbés sur différents types de supports (silice et graphite) en l'exposant à des oxydants atmosphériques (OH, NO_2 et O_3) (Miet et al., 2009a; Miet et al., 2009c; Miet et al., 2009b). Il a été montré dans ces études que la dégradation du 1-nitropyrène conduisait principalement à la formation de dinitropyrènes en présence de NO_2. Par ailleurs, la dégradation du 1-nitropyrène a également été observée en présence de NO_3, conduisant également à la formation de dinitropyrènes (Zhang et al., 2011).

IV.2. LES HAP OXYGÉNÉS (OHAP)

IV.2.1. GÉNÉRALITÉS

Les HAP oxygénés (OHAP) ont également été beaucoup moins étudiés que les HAP. Ils sont formés d'un HAP sur lequel un groupement oxygéné (aldéhyde, cétone, hydroxyle, acide carboxylique…) a été fixé. Comme les NHAP, ils peuvent être émis de façon primaire par différentes sources de combustion ou formés par oxydation dans l'atmosphère (Yu, 2002; Vione et al., 2004).

Les niveaux rencontrés sont du même ordre de grandeur que les HAP (10 – 10000 $pg.m^{-3}$) en phases gazeuse et particulaire. Les OHAP les plus abondants sont la 9-

fluorénone, la 9,10-anthraquinone, la 9,10-phenanthrènequinone et la benzanthrone (Koenig et al., 1983; Wilson et al., 1995; Allen et al., 1997; Niederer, 1998; Schnelle-Kreis et al., 2001; Liu et al., 2006; Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008b; Eiguren-Fernandez et al., 2008a; Eiguren-Fernandez et al., 2008b; Andreou et Rapsomanikis, 2009; Ladji et al., 2009; Kojima et al., 2010; Wang et al., 2011; Wingfors et al., 2011).

IV.2.2. SOURCES

IV.2.2.1. LES OHAP PRIMAIRES

La principale source primaire de OHAP est, comme pour les HAP et les NHAP, la combustion (diesel, essence, bois, charbon, fuel), l'incinération de déchets ou encore la production de charbon de bois (Choudhury, 1982; Ramdahl, 1983; Schulze et al., 1984; Levsen, 1988; bin Abas et al., 1995; Akimoto et al., 1997; Leoz-Garziandia et al., 2000; Cho et al., 2004; Walgraeve et al., 2010; Shen et al., 2011 et références citées).

IV.2.2.2. LES OHAP SECONDAIRES

Les OHAP peuvent également être formés secondairement dans l'atmosphère par voie photochimique directe ou par réaction avec O_3, OH ou NO_3. Les réactions de formation des OHAP peuvent avoir lieu en phase gazeuse et en phase particulaire. Comme pour les NHAP, les réactions en présence de radicaux OH et NO_3 conduisant à la formation de OHAP sont majoritairement en phase gazeuse (Barbas et al., 1996; Bunce et al., 1997; Calvert et al., 2002; Vione et al., 2004; Wang et al., 2007).

La formation hétérogène de OHAP a également été étudiée (Letzel et al., 1999; Perraudin, 2004; Gao et al., 2009). Ainsi, les formations de 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldéhyde, d'anthrone et de 9,10-anthraquinone ont été observée en présence d'O_3 par réaction d'anthracène adsorbé sur des particules de silice (Perraudin, 2004). La formation de benzo[a]pyrène-diones a également été observée en exposant du benzo[a]pyrène déposé sur un filtre de quartz, à de l'ozone (Letzel et al., 1999). De plus, il a été démontré qu'en présence d'ozone, l'exposition de pyrène et de benzo[a]anthracène conduisait à la formation de OHAP (Gao et al., 2009).

La photolyse peut être également une voie de formation importante de OHAP. En effet, plusieurs auteurs ont observé la formation de OHAP par exposition de HAP à la lumière, dans des conditions atmosphériques (Yu, 2002; Vione et al., 2004; Eiguren-Fernandez et al., 2008b).

IV.2.3. PARTITION GAZ / PARTICULES ET GRANULOMÉTRIE

IV.2.3.1. PARTITION GAZ / PARTICULES

Le partage des OHAP entre les phases gazeuse et particulaire est assez peu documenté (Wilson et al., 1995; Leoz-Garziandia et al., 2000; Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008b; Eiguren-Fernandez et al., 2008a). Globalement, il apparait que la répartition entre les deux phases dépend de la masse moléculaire des OHAP et des conditions météorologiques. Ainsi, les OHAP de moins de trois cycles seront majoritairement présents en phase gazeuse, alors que ceux de plus de quatre cycles seront plutôt associés à la phase particulaire (Figure IV-6).

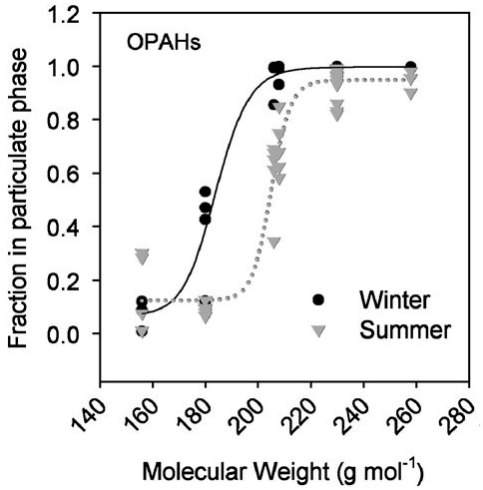


Figure IV-6 : Partition gaz/particule des OHAP en fonction de leur poids moléculaire dans les Alpes Françaises (Albinet et al., 2008b)

IV.2.3.2. GRANULOMÉTRIE

Jusqu'ici, seules trois études se sont intéressées à la distribution en taille des OHAP (Allen, 1997; Allen et al., 1997; Albinet, 2006; Albinet et al., 2008a; Ladji et al., 2009). Leur distribution est liée à leur masse moléculaire. En effet, qu'ils soient primaires ou secondaires, les OHAP sont émis associés aux fines particules. Les plus légers (pression de vapeur saturante importante) vont pouvoir migrer vers les grosses particules par des processus de vaporisation/réadsorption. Les OHAP les plus lourds vont eux rester associés aux fines particules, alors que les plus légers seront associés à des particules plus grosses (Figure IV-7). Ces distributions ne sont observées que lorsque le temps de résidence des particules est suffisamment important pour atteindre un équilibre. Globalement, la majeure partie des OHAP (> 90 %) sont associés à la fraction fine de l'aérosol (D_p < 1 µm), ce qui pose de réels problèmes d'un point de vue sanitaire.

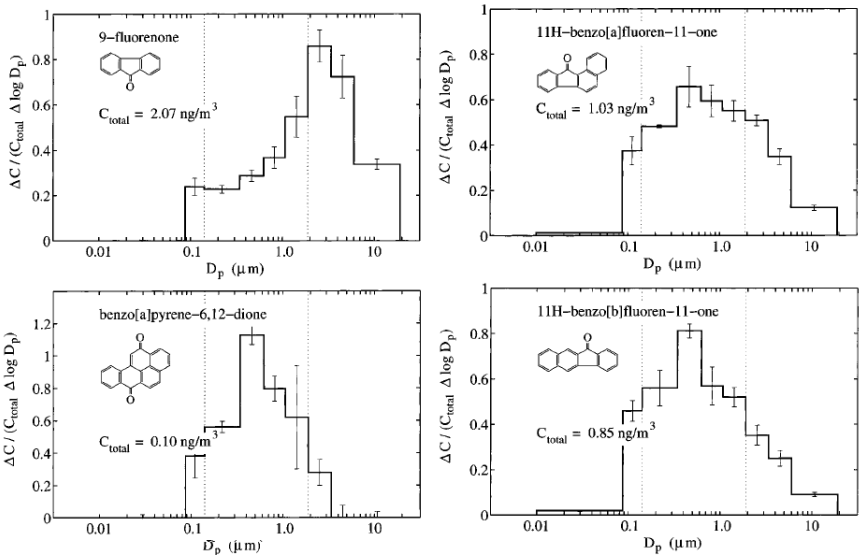


Figure IV-7 : Distribution de taille de 4 OHAP sur un site urbain en été (Allen et al., 1997)

IV.2.4. ASPECTS TOXICOLOGIQUES

Les études traitant de la toxicité des OHAP se sont principalement concentrées sur des composés d'intérêts industriels. La plupart des données disponibles ont été obtenues à partir du test d'Ames (Durant et al., 1996; Durant et al., 1998; Yu, 2002; Pedersen et al., 2004; Pedersen et al., 2005). Globalement, il semble que les OHAP soient plus toxiques que leurs HAP parents puisque comme les NHAP, ils sont mutagènes sans nécessité d'activation enzymatique. Des tests réalisés sur des cellules humaines ont montré que la benzo[c,d]pyrène-6-one et la benz[d,e]anthracen-7-one étaient fortement mutagènes.

IV.2.5. RÉACTIVITÉ

La plupart des travaux réalisés sur la réactivité des OHAP traitent de l'exposition à la lumière de ces derniers. Ainsi la photodégradation de sept OHAP (9-fluorénone, 9,10-anthraquinone, hydroxyfluorénone, cyclopenta[d,e,f]phénanthrone, anhydride naphtalique, méthylanthraldéhyde et 7-benzanthrone) adsorbés sur des particules de suie a été étudiée. Ces OHAP ont été exposés à la lumière naturelle pendant plusieurs heures en présence d'une faible quantité d'ozone ($[O_3]$ < 0,06 ppm). Globalement les concentrations en OHAP sont restées stables, alors qu'en augmentant les quantités d'ozone (0,2 ppm), une diminution a finalement été observée (Kamens et al., 1989). Une étude réalisée en phase liquide, en irradiant des OHAP en solution dans l'acétonitrile, indique des différences de réactivité entre les OHAP (Matsuzawa, 2000).

Récemment, une étude exposant du 1-hydroxypyrène adsorbés sur des particules de silice à de l'ozone a été effectuée (Miet et al., 2009b). Il apparait dans cette étude que le 1-hydroxypyrène est deux fois plus réactif que le pyrène vis-à-vis de l'ozone. Toutefois, les

produits d'oxydation n'ont pas pu être identifiés dans ce travail. Les mêmes auteurs ont réalisé des études exposant la 9,10-anthraquinone adsorbée sur des particules de silice à différents oxydants (O_3, NO_2, OH) (Miet, 2008). Ces travaux ont montré que la 9,10-anthraquionone était fortement dégradée en présence de radicaux OH, conduisant entre autre à la formation de 1-hydroxy-9,10-anthraquinone. Au contraire la dégradation de 9,10-anthraquinone n'a pas été observée lors de son exposition à de l'ozone ou du dioxyde d'azote.

Enfin, Zhang et al. (2011) ont étudié le 1-hydroxypyrène et l'anthrone, associés à des particules d'acide azélaïque, en présence de NO_3 (Zhang et al., 2011). Dans cette étude, la dégradation de ces deux OHAP a été constatée, conduisant à la formation de OHAP nitrés, qui n'ont pas été clairement identifiés.

V. OBJECTIFS

Dans un contexte (appréhension des impacts sanitaires, évaluation des sources d'émission de polluants et étude de leur évolution dans l'atmosphère) où le besoin d'une meilleure caractérisation de la matière organique particulaire s'exprime fortement (un maximum de 20 % de cette matière organique étant résolue à ce jour) les dérivés oxygénés et nitrés des HAP (primaires et/ou secondaires) sont aujourd'hui largement moins documentés que leurs HAP parents alors qu'il est reconnu qu'ils présentent une plus grande toxicité.

En effet, les HAP ont été largement étudiés jusqu'ici principalement en raison de leur caractère toxique. Ils présentent des propriétés cancérigènes et/ou mutagènes avérées pour certains d'entre eux. Ils sont d'ailleurs soumis à surveillance en Europe par la Directive 2004/107/CE qui impose dans l'atmosphère une valeur cible de concentration en B[a]P de 1 $ng.m^{-3}$ en moyenne annuelle, sur les PM_{10}.

L'objectif principal de ce travail est de caractériser les dérivés oxygénés et nitrés des HAP en termes de concentration, distribution en taille et devenir dans l'atmosphère. Il s'agit ici de mieux comprendre leurs origines et leurs différentes voies de dégradation, en vue, entre autres, de fournir des éléments de discussion concernant la pertinence du choix du B[a]P comme seul représentant de la famille des HAP, dans la réglementation européenne relative à la surveillance de la qualité de l'air.

En effet, au vu des études déjà réalisées, la dégradation du B[a]P semble évidente avant et/ou pendant son échantillonnage, induisant des incertitudes quant à la détermination des niveaux réels de concentration en HAP dans l'air ambiant.

Pour répondre à ces objectifs, ce travail combine deux approches complémentaires : des études de réactivité en laboratoire et des campagnes de prélèvements atmosphériques sur le terrain. Les résultats obtenus lors des études de réactivité pourront être utilisés pour la compréhension des observations effectuées lors des mesures terrain, et vice et versa.

- Les études en réacteurs ont été effectuées dans les laboratoires de l'équipe LPTC (EPOC) à Bordeaux, mettant en présence des particules réelles prélevées sur un site trafic, avec des oxydants atmosphériques pendant différents temps d'exposition, dans des réacteurs spécifiques. Ces études permettent de comprendre la formation et le devenir des dérivés de HAP, ainsi que de déterminer les oxydants majoritairement responsables de la dégradation des HAP parents.
- Les études de terrain ont permis de mesurer les concentrations des différents dérivés de HAP, ainsi que leur distribution en taille, sur des sites de typologies différentes

avec deux types d’appareils de prélèvement : des préleveurs à haut-débit et un impacteur en cascade de douze étages.

CHAPITRE 2 : SITES DE PRELEVEMENTS, MATERIELS ET METHODES

I. SITES DE PRELEVEMENTS

Au cours de cette thèse, les études de terrain ont été effectuées durant trois campagnes de prélèvement réalisées sur des sites de typologies différentes : urbain, périurbain et trafic. Deux de ces campagnes étaient intégrées à des projets de recherches Européens et Français, permettant ainsi de confronter les résultats obtenus, afin de confirmer les suppositions avancées.

I.1. LE SITE URBAIN

I.1.1. OBJECTIFS DU PROGRAMME DE RECHERCHE « FORMES »

La première campagne de prélèvement s'est déroulée dans le cadre du programme de recherche FORMES (Fraction ORganique de l'aérosol urbain : Méthodologie d'Estimation des Sources), présenté à PRIMEQUAL (2008-2010). Ce programme de recherche était piloté par le Laboratoire Chimie Provence (LCP) de Marseille et le Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) de Grenoble, financé par l'ADEME et le programme PRIMEQUAL. De plus, différents laboratoires et organismes ont apportés leurs contributions, ATMO PACA, ASCOPARG, le LCME, IRCELyon et le LaMP, et les participations du LSCE, d'EPOC-LPTC et de l'INERIS. Il s'agissait ici d'évaluer les principales méthodologies utilisées pour l'identification des sources de la phase particulaire atmosphérique. Pour cela les différentes équipes ont procédé à des prélèvements sur filtre sur un pas de temps de douze heures, en vue de réaliser la spéciation chimique de plus de cent cinquante espèces chimiques. En parallèle, plusieurs instruments de caractérisation de particules en ligne ont été déployés, tels qu'un AMS (Aerosols Mass Spectrometer), un VHTDMA (Volatility and Hygroscopy Tandem Differential Mobility Analyser), ou un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer), permettant d'obtenir des informations en temps réel sur la composition chimique, les propriétés physico-chimiques ou la taille des particules. Différentes approches de quantification des sources ont été appliquées :

- La CMB (Chemical Mass Balance) utilisant les données issues des filtres, est un modèle de détermination statistique. Elle est basée sur la déconvolution des empreintes chimiques de traceurs de sources organiques et métalliques. Ses limites principales sont les profils d'inventaires de sources qui ne sont pas toujours très renseignés, ainsi que la réactivité chimique des traceurs utilisés qui n'est pas totalement prise en compte.

- La PMF (Positive Matrix Factorization) s'appuie sur une analyse statistique de données générées par un AMS. Elle utilise les spectres de masse de l'AMS, en créant une matrice permettant de définir un profil pour chaque type de source.

Contrairement à la CMB, elle ne requiert pas d'inventaire de sources, mais nécessite un vaste jeu de données et demande beaucoup d'analyses afin de relier les spectres à des sources spécifiques.

- Une troisième méthode utilisant les propriétés optiques de l'aérosol mesurées par aéthalomètre. Cet appareil classiquement employé pour l'analyse optique du carbone réfractaire (black carbon, BC), peut être utilisé à différentes longueurs d'ondes afin de déterminer l'origine des particules. Le principal inconvénient de cette méthode est qu'elle sert essentiellement à l'analyse des particules issues de combustions.

Afin de répondre aux objectifs fixés, deux périodes intensives d'observations ont été réalisées et ont depuis donné lieu à un rapport (Jaffrezo et Marchand, 2010). La première au mois de juillet 2008 à Marseille et la deuxième au mois de janvier 2009 à Grenoble. Ces villes, ainsi que les saisons des campagnes ont été sélectionnées afin d'étudier la fraction organique de l'aérosol urbain dans des environnements très différents d'un point de vue météorologique et photochimique. Seul le site de Grenoble a été instrumenté au cours de cette thèse, aussi seul ce site sera décrit dans le détail.

I.1.2. DESCRIPTION DU SITE DE PRÉLÈVEMENT

Les prélèvements ont été réalisés du 14 au 29 janvier 2009 sur un site de fond urbain de l'association de surveillance de la qualité de l'air de Grenoble (ATMO Rhône-Alpes, ASCOPARG), « les Frênes » (45°11'N ; 5°43'E) (Figure I-1). Grenoble est l'une des plus grandes villes des Alpes françaises et son agglomération comptant plus de 500000 habitants est entourée de trois massifs montagneux. Cette topographie particulière couplée à la part potentiellement importante de chauffage au bois, font que ce site est particulièrement indiqué pour l'étude des HAP. Les principales sources d'influence sur ce site de prélèvement sont le trafic automobile, les émissions résidentielles (chauffage), une chaufferie au bois, ainsi qu'une cimenterie et deux centrales électriques. Ce site s'inscrivait bien dans le cadre de cette thèse puisque comme évoqué précédemment, des niveaux en HAP élevés étaient attendus. Les NHAP et OHAP étant en partie émis par les mêmes sources que les HAP, leurs quantités étaient également importantes.



Figure I-1 : Site de prélèvement de la campagne FORMES (Grenoble)

I.2. LE SITE PÉRIURBAIN

I.2.1. OBJECTIFS DU PROGRAMME DE RECHERCHE « MEGAPOLI »

La deuxième campagne réalisée au cours de ce travail s'est déroulée dans le cadre du programme de recherche européen FP7 MEGAPOLI (Megacities Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLlution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation) (2008-2011). Ce programme de recherche piloté par le « Danish Meteorological Institute » (DMI), en collaboration avec la « Foundation for Research and Technolgy, Hellas, University of Patras » (FORTH) et le « Max Planck Institute for Chemistry » (MPIC) a été financé par le « THEME FP7-ENV-2007.1.1.2.1: *Megacities and regional hot-spots air quality and climate* Collaborative Project ». Il rassemblait de nombreux laboratoires et instituts de recherche issus de 11 pays européens et avait pour objectifs :

- L'évaluation des impacts des mégapoles sur la qualité de l'air et le climat,
- la quantification des relations entre les émissions des mégapoles et les changements climatiques (à l'échelle régionale et globale),
- le développement d'outils intégrés pour la modélisation des impacts de la pollution atmosphérique issue des mégapoles à différentes échelles et l'évaluation de l'efficacité de la réduction des émissions.

Pour atteindre ces objectifs, les phases gazeuse et particulaire de différents polluants ont été caractérisées par des méthodes d'analyse à la fois en ligne et différées. Plusieurs sites de prélèvements fixes ont été instrumentés. Des moyens mobiles ont également été déployés tels qu'un avion (ATR-42, SAFIRE) et des camions laboratoires permettant de suivre l'évolution du panache de pollution issu de l'agglomération parisienne. Le programme

de recherche MEGAPOLI se divisait en deux campagnes majeures : la première en juillet 2009 et la deuxième en janvier 2010. Les principaux sites instrumentés étaient les mêmes pour les deux campagnes. Le premier se situait au LHVP (Laboratoire de l'Hygiène de la Ville de Paris (48°8' N ; 2°36' E)) au centre de Paris (XIII^{ème} arrondissement) et un autre à une vingtaine de kilomètre au sud-ouest de Paris au SIRTA (Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique) à Palaiseau (Figure I-2).

I.2.2. DESCRIPTION DU SITE DE PRÉLÈVEMENT

Le site de Palaiseau (48°2' N ; 2°14' E) a été sélectionné pour réaliser les prélèvements, en raison de la présence potentielle d'espèces oxydées (secondaires) provenant de la ville de Paris. Les prélèvements se sont déroulés pendant la campagne d'été (juillet 2009), dans le but d'avoir les conditions oxydantes les plus favorables. Ces résultats pourront ainsi être confrontés à ceux obtenus en laboratoire (cf. III).



Figure I-2 : Site de prélèvement du SIRTA lors de la campagne MEGAPOLI (Palaiseau)

I.3. LE SITE TRAFIC

I.3.1. OBJECTIFS DE LA CAMPAGNE

Le site trafic a été uniquement choisi et instrumenté dans le cadre de cette thèse. Cette campagne de prélèvements avait deux objectifs principaux : tout d'abord, la caractérisation des dérivés oxygénés et nitrés des HAP émis par la source trafic, ainsi que l'établissement de leurs profils de distribution selon la taille des particules. Puis, la collecte de quantités importantes de particules « naturelles », afin de réaliser des études de réactivités des HAP et de leurs dérivés nitrés et oxygénés lors de leur exposition à diverses atmosphères oxydantes en conditions contrôlées (réacteur) en laboratoire.

I.3.2. DESCRIPTION DU SITE DE PRÉLÈVEMENT

Les prélèvements ont été réalisés en septembre 2010, sur le site trafic de l'association agréée de surveillance de la qualité de l'air d'Ile de France (Airpaif). Ce site se trouve au bord du périphérique parisien, fréquenté quotidiennement par plus de 220000 véhicules (environ 75 % diesels) (Airparif, 2011). La station est située au niveau de la sortie « Porte d'Auteuil » (48°51'N, 2°15'E) (Figure I-3), à deux mètres des voies : la source trafic est donc à priori majoritaire. Cette station est équipée de divers instruments permettant de mesurer les composés atmosphériques réglementés en qualité de l'air tels que les PM_{10}, $PM_{2.5}$, NO_x, O_3 et HAP (European Official Journal, 1999; European Official Journal, 2002; European Official Journal, 2005).



Figure I-3 : Station trafic d'Airparif située à la Porte d'Auteuil (Paris)

I.4. LES PRÉLEVEURS UTILISÉS

Au cours des différentes campagnes de prélèvements, trois types de préleveurs ont été mis en œuvre : des préleveurs automatiques haut débit, un impacteur en cascade et un préleveur très haut débit.

I.4.1. PRÉLEVEURS AUTOMATIQUES HAUT DÉBIT

Les prélèvements pour la quantification des HAP et de leurs dérivés ont été réalisés au moyen de préleveurs automatiques hauts débits (30 $m^3.h^{-1}$, Digitel DA-80, Megatec) (Figure I-4) équipés de têtes de prélèvement PM_{10} (prélevant l'ensemble des particules atmosphériques dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 10 µm). Ces préleveurs permettent de collecter la phase particulaire sur des filtres en quartz (Whatman QMA, ∅ 150 mm) (Figure I-5). De plus, une tête spécifique permettant d'installer un dénudeur à ozone, a été utilisée sur certaines campagnes (Figure I-6). Ce dispositif permet de piéger l'ozone en amont du filtre de prélèvement, afin de prévenir d'éventuelles dégradations par réactivité au cours du prélèvement (Lindskog, 1983; Schauer et al., 2003; Menichini, 2009). Ce dénudeur est un prototype conçu par Megatec. Il est constitué d'une structure céramique en nid d'abeille imprégnée de MnO_2. Les temps de prélèvement pour ce type d'appareil étaient de

12 h (7 h -19 h et 19 h-7 h, heure locale) pour toutes les campagnes.

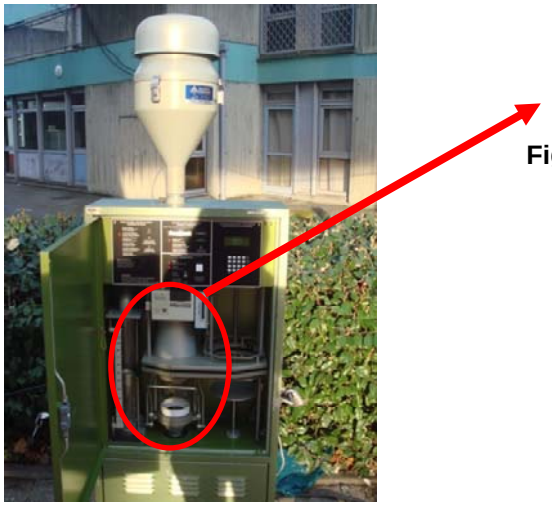


Figure I-4 : Préleveur Digitel DA-80



Figure I-5 : Détail des supports de prélèvement du DA-80



Figure I-6 : Dénudeur ozone (MnO_2)

I.4.2. IMPACTEUR EN CASCADE

La distribution granulométrique des HAP et de leurs dérivés a été obtenue à l'aide d'un impacteur en cascade modèle 120 MOUDI II (Micro Orifice Uniform Deposit Impactor, MSP Corporation) (Figure I-7) prélevant à 1,8 $m^3.h^{-1}$, et permettant de trier les particules en douze gamme de taille (Tableau I-1). Les particules étaient prélevées sur deux types de supports : en aluminium (MSP Corporation, ∅ 47mm) pour les 11 étages et en quartz (Whatman QMA, ∅ 47mm) pour le filtre total (Figure I-8). Le pas de prélèvement était de 24 h (7 h -7 h, heure locale) pour toutes les campagnes.



Figure I-7 : Impacteur en cascade 120 MOUDI II



Figure I-8 : Exemple de supports collectés avec le MOUDI

Tableau I-1 : Diamètre de coupure du MOUDI

Etage	Diamètre de coupure (µm)
Inlet	18
1	10
2	5,6
3	3,2
4	1,8
5	1,0
6	0,56
7	0,32
8	0,18
9	0,10
10	0,056
Filtre total	/

I.4.3. PRÉLEVEUR TRÈS HAUT DÉBIT

Afin de collecter de grandes quantités de matière particulaire, un préleveur à très haut débit (Graseby, Andersen) (Figure I-9) fonctionnant à 70 $m^3.h^{-1}$ et équipé d'une tête de prélèvement PM_{10} a été utilisé. Ces prélèvements ont été réalisés sur des filtres en quartz (Whatman QMA, 20,3 x 25,4 cm) en vue d'être utilisés pour des essais de dégradation en réacteur. Le pas de prélèvement était de 24 h (7 h -7 h, heure locale).



Figure I-9 : Préleveur Graseby, Andersen

I.4.4. AUTRES APPAREILS UTILISÉS

Les différentes campagnes ont également été instrumentées avec d'autres appareils régulièrement utilisés pour la surveillance de la qualité de l'air. Afin de connaître la concentration en masse de PM_{10}, un TEOM-FDMS (microbalance, 1405, Thermo), a été mis en œuvre au cours des campagnes de prélèvements. Des analyseurs de gaz conformes aux normes en vigueur et préconisés par le LCSQA ont également été utilisés pour obtenir les concentrations en ozone par photométrie UV (Thermo 49i O_3 analyzer) et en NO_x par chimiluminescence (Thermo, 42C NO-NO_2-NO_x analyzer).

II. TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

II.1. PRÉPARATION DES FILTRES

Avant leur utilisation au cours des différentes campagnes de prélèvements, tous les types de supports (quartz et aluminium) ont été calcinés (500 °C, 2 h) afin d'éliminer toute trace potentielle de composés organiques. Les filtres sont ensuite conservés dans du papier aluminium et emballés dans des sachets en polyéthylène jusqu'à leurs utilisation.

Après collecte, chaque filtre en quartz est stocké plié en deux dans du papier aluminium, puis introduit comme précédemment dans un sachet hermétique en polyéthylène. Ces filtres sont ensuite conservés au congélateur à - 22 °C jusqu'à leur extraction. Les supports prélevés avec le MOUDI sont placés dans des boites de pétri en plastique (Analyslide, PALL LIFE), stockés dans des sachets hermétiques opaques et conservés au congélateur à - 22 °C.

II.2. EXTRACTION

Les filtres collectés ont ensuite été extraits par extraction liquide pressurisée (ASE 200, Dionex) (Figure II-1). Au préalable, les cellules (33 mL) remplies de sable de Fontainebleau (150-210 µm, VWR) sont conditionnées. Pour cela, elles subissent un cycle d'extraction (120 °C, 140 bars, CH_2Cl_2 (Sigma-Aldrich, pur à 99,8 %)). Les filtres chargés sont ensuite insérés dans les cellules d'extraction auxquelles 5 µL de solution d'étalon interne à 1 $ng.\mu L^{-1}$ (1-Nitropyrène-d9 (Cluzeau, 99,2 %) dans l'isooctane (Sigma-Aldrich, pur à 99 %)) sont ajoutés, afin de quantifier d'éventuelles pertes au cours du processus d'extraction et de purification. Le volume mort est complété avec le sable conditionné. Ces cellules sont extraites avec du dichlorométhane dans les conditions suivantes : 120 °C, 140 bars, 3 cycles de 6 minutes, avec flush à 50 % et un temps de purge de 120 secondes. Ces extraits sont séparés par pesée et ensuite concentrés sous flux d'azote (Turbo Vap II, Zymark, Azote I), puis repris dans 1 mL d'acétonitrile (VWR, pur à 99,9 %) pour l'analyse des HAP, ou dans du dichlorométhane pour l'analyse des dérivés oxygénés et nitrés.

Remarque : Lors des essais réalisés en réacteur à Bordeaux, le sable de Fontainebleau a été remplacé par des billes de verre (2,0 mm de diamètre, A556, Roth Sochiel), préalablement lavées aux ultrasons dans le dichlorométhane, pyrolysées à 450 °C pendant 5 heures et conditionnées de la même manière que le sable.

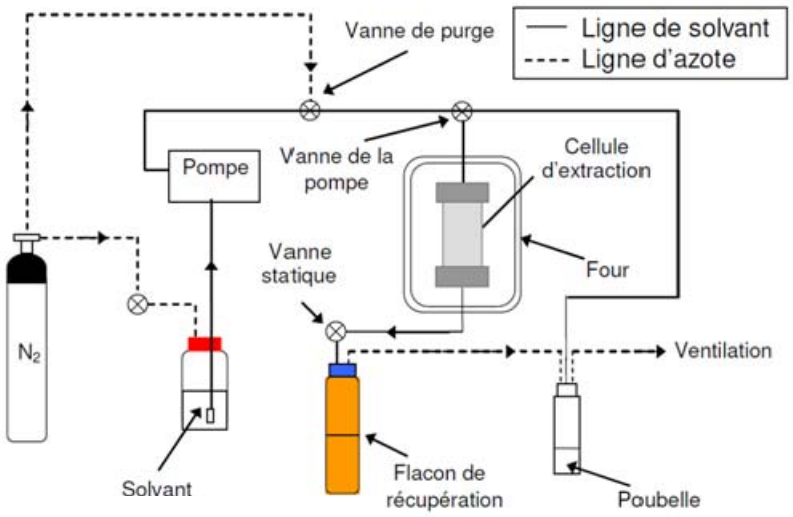


Figure II-1 : Schéma de l'extracteur à liquide pressurisé (DIONEX, ASE 200)

II.3. ANALYSE DES HAP

Les HAP ont été analysés par HPLC/Fluorescence (Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance ; pompe Dionex P580, détecteur Fluorimètre : Dionex RF200) équipés avec deux colonnes à phases inverses (Supelco Supercosil LC-PAH C18, 250 mm x 4,6 mm x 5 µm et Alltech Altima C8, 250 mm x 4,6 mm x 5 µm) connectées en série pour obtenir une meilleure séparation. Les composés sont élués par un gradient de solvant binaire (acétonitrile, eau (Millipore Milli-Q, filtré par un filtre stérile : Millipack, 0,22 µm)). Le programme d'élution est décrit sur la Figure II-2. Le débit d'élution est maintenu constant à 1 $mL.min^{-1}$ tout au long de l'analyse. La boucle d'injection est de 20 µL et les colonnes sont thermostatées à 30 °C dans un four (Croco-Cil) pour améliorer la répétabilité des temps de rétention. Les solvants sont également dégazés afin d'éliminer d'éventuelles interférences.

Dix-sept HAP ont été quantifiés : les naphtalène, acénaphthène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo[a]anthracène, chrysène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[a]pyrène, benzo[e]pyrène, dibenz[a,h]anthrancène, benzo[g,h,i]pérylène et indéno[1,2,3,c-d]pyrène. Les HAP sont identifiés par comparaison avec des composés étalons (Supelco) et quantifiés par étalonnage externe. Les limites de quantification et de détection sont respectivement de l'ordre de 20 pg et 6 pg injectés. Les incertitudes liées à l'analyse des HAP ont été évaluées selon l'approche GUM (guide pour l'expression de l'incertitude de mesure – NF ENV 13005 cf. IV) et sont de l'ordre de 15 %.

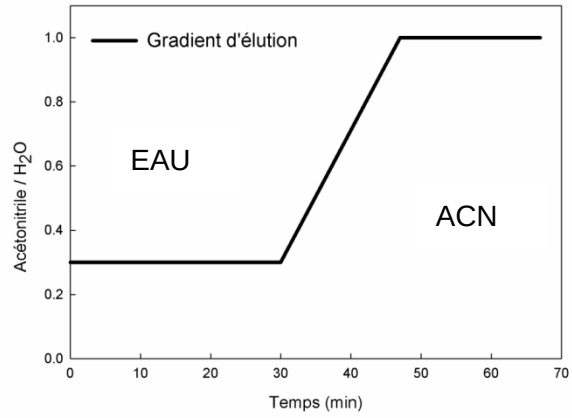


Figure II-2 : Gradient d'élution HPLC

II.4. PURIFICATION DES DÉRIVÉS

Pour l'analyse des dérivés nitrés et oxygénés de HAP, il est nécessaire de procéder à une purification au préalable afin d'éliminer les composés non ciblés qui risqueraient de perturber l'analyse. Pour cela, deux purifications successives sur cartouches SPE (Solid Phase Extraction) sont réalisées (Albinet et al., 2006). La première purification est faite sur une cartouche d'alumine (Upti-clean Aln 500 mg/3 mL, Interchim) afin de retenir les composés polaires, les macro-molécules et certains pigments. La deuxième étape de purification est réalisée sur une cartouche de silice (Upti-clean Si-S 500 mg/3 mL, Interchim) qui permet de séparer les alcanes de la fraction aromatique. Le protocole appliqué est le suivant :

- conditionnement de la cartouche d'alumine avec 5 mL de dichlorométhane,
- dépôt de la totalité de l'extrait en tête de cartouche,
- élution avec 3 x 5 mL de dichlorométhane,
- reprise dans l'isooctane et concentration sous flux d'argon (Air Liquide, Alphagaz 2),
- conditionnement de la cartouche de silice avec 5 mL de pentane (Chromasolv, pur à 99%),
- dépôt de l'extrait en tête de cartouche,
- élution avec 1 mL de pentane (cette fraction n'est pas conservée),
- élution avec 3 x 5 mL d'un mélange pentane/dichlorométhane (65/35, v/v),
- reprise dans l'isooctane et concentration sous flux d'argon jusqu'à environ 100 µL, puis conservation au congélateur jusqu'à injection,
- préalablement à l'injection en GC-MS, 5 µL d'une solution d'étalon interne (1 ng.µL^{-1}) dite « seringue » sont ajoutés pour la quantification.

II.5. ANALYSE DES DÉRIVÉS NITRÉS ET OXYGÉNÉS DES HAP

L'analyse des dérivés oxygénés et nitrés des HAP a été réalisée par GC/NICI-MS (Albinet et al., 2006). Il s'agit d'une séparation par chromatographie en phase gazeuse (Perkin-Elmer, Clarus 500) équipée d'une colonne capillaire DB-5MS (Agilent, 5 % phényle, 95 % méthyle polyysiloxane) de 30 m de longueur, 0,25 mm de diamètre interne et 0,25 µm d'épaisseur de film. L'extrait, dans l'isooctane (1 µL), est injecté en mode « division de flux » (splitless) à froid (40 °C), afin d'éviter la dégradation des dérivés de HAP thermolabiles. Le programme de température de l'injecteur est décrit sur la Figure II-3. Le débit de gaz vecteur (He, Air Liquide, Alphagaz 2) est maintenu constant à 1,2 $mL.min^{-1}$. Les programmes de température de l'injecteur et du four sont décrits sur la Figure II-3. La température de la ligne de transfert est de 300 °C. Le temps total d'analyse est donc de 46 minutes.

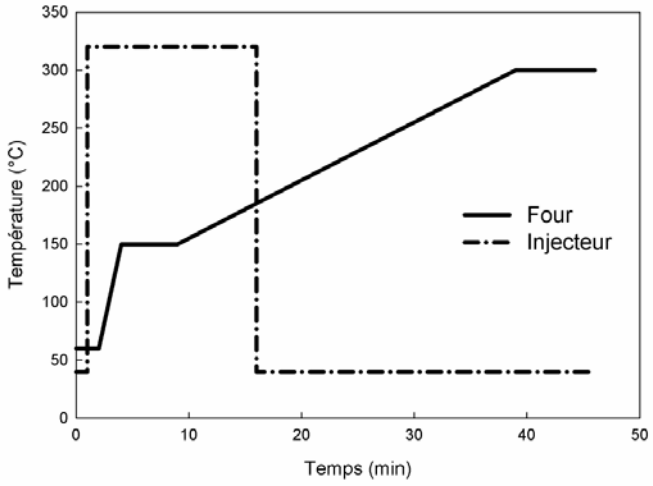


Figure II-3 : Programme de température du four et de l'injecteur GC

Le détecteur est un spectromètre de masse quadripolaire (Perkin-Elmer, Turbomass gold) en ionisation chimique négative à 45 eV. Cette technique d'ionisation douce, permet de ne pas (trop) fragmenter les molécules et ainsi d'avoir une meilleure sensibilité. Le gaz impactant utilisé est le méthane (Air Liquide, N45 pur à 99,995 %) et la température de la source est fixée à 150 °C. Le mode sélections d'ions (SIM) est utilisé afin de n'étudier que les espèces d'intérêts.

Les coefficients de réponse sont déterminés à chaque séquence par injection d'une gamme étalon préalablement préparée (5 $pg.\mu L^{-1}$ – 250 $pg.\mu L^{-1}$, 6 points, $R^2 \geq 0,98$). La quantification est réalisée par étalonnage interne dit « seringue » avec différents étalons internes deutérés. Les masses enregistrées des composés d'intérêts et de leurs étalons sont référencées dans le Tableau II-1. La répétabilité de la méthode analytique a été évaluée, et est de l'ordre de 15 % en moyenne.

Quelques modifications ont cependant été apportées à la méthode développée par Albinet et al. (2006). Ainsi, le 1/3-nitrobenzo[a]pyrène a été ajouté à la gamme étalon pour pouvoir mieux caractériser les produits de dégradation du B[a]P attendus. L'anthraquinone-d8 a également été ajoutée comme étalon interne, pour quantifier les HAP oxygénés.

Par ailleurs, l'injection de plusieurs B[a]P-diones a été réalisée, afin de quantifier les produits de dégradation du B[a]P attendus (cf. CH.1, III.5.2). L'étalonnage externe des 1,6-B[a]P-dione, 3,6-B[a]P-dione et 6,12-B[a]P-dione a été réalisé.

II.6. LES « BLANCS » TERRAIN, EXTRACTION, PURIFICATION ET ANALYSE

Afin de garantir la justesse de nos résultats, des blancs ont été réalisés à chaque étape déterminante du protocole analytique et pendant les différents prélèvements. Ainsi, pour chacune des campagnes menées, des blancs quotidiens ont été réalisés pour les différents types de préleveurs utilisés, ainsi que pour chacun des essais de dégradation en réacteur (cf.III). Une fois prélevés (ou ayant été soumis à une réaction), les filtres ont été stockés dans des congélateurs à - 22 °C avant d'être rapatriés vers l'INERIS ; des blancs appelés « stockage/transport » ont également été réalisés. Enfin, les éventuelles contaminations au cours du protocole analytique ont été déterminées grâce à des blancs, à chaque étape du protocole. De ce fait, un blanc a été réalisé pour chaque série d'extraction, de purification et d'analyse. Les valeurs maximales obtenues entre les différentes étapes pour les concentrations de chaque espèce mesurée, ont été retranchées aux concentrations à déterminer sur les échantillons.

Tableau II-1 : Composés étudiés en GC/MS-NICI

Composés	RT (min)	Ions suivis (m/z)	« Dwell time » (s)	Etalons internes	Ions suivis (m/z)	« Dwell time » (s)
OHAP						
1-Naphthaldéhyde	9,6	156	0,08	9,10-Anthraquinone-d8	216	0,08
9-Fluorénone	14,8	180	0,04	9,10-Anthraquinone-d8	216	0,08
9-Phenanthrènecarboxaldéhyde	22,5	206	0,08	9,10-Anthraquinone-d8	216	0,08
9,10-Anthraquinone	19,7	208	0,04	9,10-Anthraquinone-d8	216	0,08
1,4-Anthraquinone	21,1	208	0,04	9,10-Anthraquinone-d8	216	0,08
Benzo[a]fluorénone	26,5	230	0,04	9,10-Anthraquinone-d8	216	0,08
Benzo[b]fluorénone	27,5	230	0,04	9,10-Anthraquinone-d8	216	0,08
Benzanthrone	28,9	230	0,04	9,10-Anthraquinone-d8	216	0,08
Benz[a]anthacène-7,12-dione	30,3	258	0,08	9,10-Anthraquinone-d8	216	0,08
NHAP						
1-Nitronaphtalène	11,8	173	0,08	1-Nitronaphtalène-d7	180	0,04
2-Nitronaphtalène	12,7	173	0,08	1-Nitronaphtalène-d7	180	0,04
2-Nitrofluorène	22,3	211	0,08	2-Nitrofluorène-d9	220	0,08
9-Nitroanthracène	22,7	223	0,04	2-Nitrofluorène-d9	220	0,08
9-Nitrophenanthrène	24,1	223	0,04	2-Nitrofluorène-d9	220	0,08
3-Nitrophenanthrène	25,0	223	0,04	2-Nitrofluorène-d9	220	0,08
3+2-Nitrofluoranthène*	29,7	247	0,08	3-Nitrofluorantène-d9	256	0,08
1-Nitropyrène	30,5	247	0,08	3- Nitrofluorantène-d9	256	0,08
2-Nitropyrène	30,8	247	0,08	3- Nitrofluorantène-d9	256	0,08
4-Nitropyrène	29,9	247	0,08	3- Nitrofluorantène-d9	256	0,08
1-Nitropyrène-d9	30,4	256	0,08	3- Nitrofluorantène-d9	256	0,08
7-Nitrobenz[a]anthracène	33,3	273	0,08	6-Nitrochrysène-d11	284	0,08
6-Nitrochrysène	34,6	273	0,08	6-Nitrochrysène-d11	284	0,08
Benzo[a]pyrène-1,6-dione	39,45	282	0,08	6-Nitrochrysène-d11	284	0,08
Benzo[a]pyrène-3,6-dione	39,58	282	0,08	6-Nitrochrysène-d11	284	0,08
Benzo[a]pyrène-6,12-dione	38,53	282	0,08	6-Nitrochrysène-d11	284	0,08
1,3-Dinitropyrène	35,6	292	0,04	6-Nitrochrysène-d11	284	0,08
1,6-Dinitropyrène	36,4	292	0,04	6-Nitrochrysène-d11	284	0,08
1,8-Dinitropyrène	36,8	292	0,04	6-Nitrochrysène-d11	284	0,08
1-Nitrobenzo[a]pyrène	40,9	297	0,08	6-Nitrochrysène-d11	284	0,08
3-Nitrobenzo[a]pyrène	41,1	297	0,08	6-Nitrochrysène-d11	284	0,08
6-Nitrobenzo[a]pyrène	38,7	297	0,08	6-Nitrochrysène-d11	284	0,08

* composés non séparés sur la colonne utilisée (DB5-MS)

III. LES ESSAIS DE DEGRADATION EN REACTEUR

Les différents types de réacteurs utilisés pour l'étude de la dégradation des HAP en phase particulaire sont brièvement décrits ci-dessous. Ces réacteurs ont déjà été bien caractérisés et présentés dans les thèses précédemment effectuées au sein de l'équipe LPTC à Bordeaux (Esteve, 2002; Perraudin, 2004; Miet, 2008; Cazaunau et al., 2010).

Les réactions étudiées au cours de ce travail consistaient en l'exposition de particules naturelles à différents oxydants atmosphériques. Pour cela, les filtres issus de prélèvements réalisés avec le préleveur à très haut débit (Andersen) sur le site trafic de porte d'Auteuil (cf.I.3.) ont été utilisés.

Chaque filtre prélevé a été découpé en seize parties égales de 47 mm de diamètre à l'aide d'un emporte-pièce (Figure III-1). L'homogénéité de la concentration en HAP pour ce type de prélèvements à haut-débit (Andersen) a été évaluée au cours d'une comparaison inter-laboratoire (Leoz-Garziandia et al., 2010), et présente des écarts types compris entre 3 et 8 % selon le HAP considéré. Chaque type d'exposition a été réalisé avec des poinçons provenant du même filtre. Sur les seize poinçons, trois ont été utilisés pour déterminer les concentrations en HAP, NHAP et OHAP au temps initial. Les autres poinçons ont été exposés à différentes atmosphères oxydantes sur des pas de temps de 5 à 60 minutes. Les expériences ont été réalisées en triplicat. Le poinçon restant ayant été conservé en cas de problèmes expérimentaux.

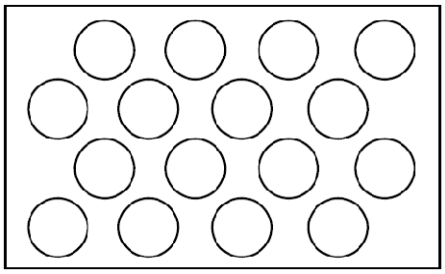


Figure III-1 : Exemple de découpage des filtres Andersen

III.1. RÉACTIONS AVEC L'OZONE

Les réactions en présence d'ozone ont été effectuées dans un réacteur quasi-statique couplé à un dispositif permettant de générer et de détecter de l'ozone (Perraudin, 2004) (Figure III-2).

L'ozone est généré dans une cellule de photolyse en quartz de 60 cm de long et 2,4 cm de diamètre. Un mélange d'azote (N_2, 99,999 %, Linde Gas) et d'oxygène (O_2, 99,999 %, Linde Gas) circule dans la cellule qui est irradiée en continu par une lampe à Mercure basse

pression (NIQ, 120/80, Heraeus SAS), permettant la dissociation des molécules de dioxygène. L'oxygène atomique ainsi formé réagit avec une seconde molécule de dioxygène pour former de l'ozone. Les débits d'oxygène et d'azote sont régulés par des contrôleurs de débits massiques (FC 2900, Tylan, Mykrolis), afin d'obtenir la concentration en ozone souhaitée. Le débit total au sein du réacteur est de 3 L min^{-1}. L'ozone ainsi généré est envoyé vers le réacteur (tube en pyrex de 10 cm de long et 2,4 cm de diamètre interne) dans lequel le filtre sur lequel sont déposées les particules a été introduit. L'exposition à l'ozone se fait dans l'obscurité afin de s'affranchir de l'effet éventuel de la lumière. A la sortie du réacteur, les gaz sont envoyés dans une cellule de mesure (41,5 cm de long), où la concentration en ozone est mesurée par absorption à 254 nm de la lumière émise par une lampe à Deutérium (L7296, Hamamatsu Photonics). La concentration en ozone dans ce dispositif peut varier entre 3 x 10^{13} et 5 x 10^{15} molécules.cm^{-3}.

Dans ce travail, les expériences ont été réalisées à une concentration en ozone de 1 x 10^{14} molécules.cm^{-3} (8.10^{3} µg.m^{-3}), à pression atmosphérique et à température ambiante. La concentration en ozone est supérieure d'environ deux ordres de grandeurs aux concentrations atmosphériques, mais permet de réduire les temps d'exposition. Cinq temps d'exposition ont été réalisés : 0, 5, 10, 30 et 60 minutes. Après réaction, le réacteur est purgé avec de l'azote pour éliminer l'ozone restant et ainsi stopper la réaction.

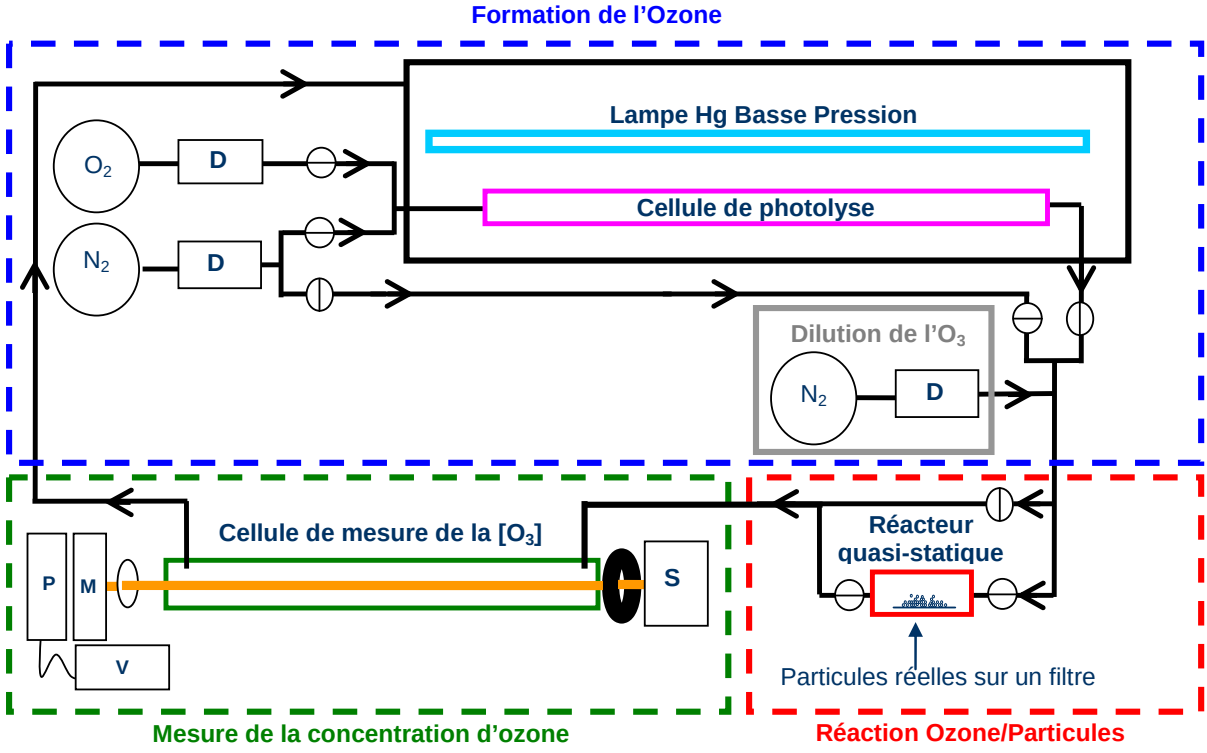


Figure III-2 : Schéma du réacteur quai-statique utilisé pour les réactions en présence d'ozone (Cazaunau, 2009)

III.2. RÉACTIONS AVEC LES RADICAUX HYDROXYLES

L'exposition des particules aux radicaux hydroxyles a été effectuée dans un réacteur à écoulement (Esteve, 2002) (Figure III-3). Le montage est constitué d'un tube en pyrex de 40 cm de long et 2,4 cm de diamètre, dans lequel le filtre de 47 mm, sur lequel sont déposées les particules, est placé. Les radicaux hydroxyles sont introduits par un injecteur mobile en quartz de 50 cm de long et 1 cm de diamètre coulissant à l'intérieur du réacteur. La surface intérieure de l'injecteur est recouverte d'une cire halogénée (Halocarbon Product Corp, Chlorotrifluoroéthylène, Halocarbon Wax Série 1500), afin de réduire les pertes d'oxydant par désactivation au contact des parois.

Les radicaux hydroxyles sont générés en amont du réacteur, puis injectés via l'injecteur mobile. Ils sont formés par réaction entre un atome d'hydrogène et une molécule de dioxyde d'azote (Clyne et Monkhouse, 1977), selon la réaction suivante :

$$H + NO_2 \longrightarrow OH + NO \qquad k_{298\,k} = 1{,}25 \times 10^{10}\ cm^3.molécules^{-1}.s^{-1}$$

L'atome d'hydrogène est formé par dissociation d'une molécule de dihydrogène sous l'effet d'une décharge micro-onde (à 2450 MHz et environ 80 Watts), la molécule de dihydrogène provenant d'une impureté de la bouteille d'hélium (Hélium 1, 99,999 %, Air liquide, Alphagaz). Le dioxyde d'azote provient directement d'une bouteille de mélange de gaz (5 % NO_2 dans He 99,995 %, Air Liquide, Alphagaz). Le dioxyde d'azote est introduit en large excès (1 x 10^{14} molécules.cm^{-3}) afin de s'assurer qu'il ne reste pas d'hydrogène atomique. Les réactions possible des HAP avec le monoxyde d'azote formé simultanément avec les radicaux hydroxyles ont été vérifiées comme négligeables (Esteve, 2002). La détection des radicaux OH est effectuée en sortie du réacteur par fluorescence induite par laser (LIF). Les radicaux hydroxyles sont excités à 282 nm et fluorescent à 309 et 314 nm avec un bon rendement de fluorescence. L'excitation est faite grâce à un laser à colorant (Quantel TDL IV), pompé par la seconde harmonique d'un laser néodyme :YAG (Quantel YG 481 C). Les impulsions lumineuses émises par le laser Nd :YAG ont une durée de vie de l'ordre de 10 ns et une longueur d'onde de 1064 nm, doublée à 532 nm par un cristal doubleur (KDP). Le colorant utilisé est un mélange de rhodamines 575 et 590 qui a un maximum d'intensité à 564 nm. Cette longueur d'onde est encore une fois doublée par un cristal doubleur, pour obtenir des impulsions de longueur d'onde de 282 nm. Enfin le rayonnement de fluorescence est filtré par un filtre passe bande (310 +/- 10 nm, Oriel 5703) pour réduire le bruit de fond et augmenter la sélectivité. Les photons sont ensuite transformés en signal électrique, collectés perpendiculairement par un photomultiplicateur, afin de pouvoir les visualiser sur un oscilloscope numérique (Tektronix 2439).

Les débits de gaz et la pression totale ont été dimensionnés afin de se mettre dans les conditions d'un profil d'écoulement visqueux laminaire (écoulement de Poiseuille).

L'écoulement est caractérisé par deux grandeurs, le nombre de Knudsen (Kn) et le nombre de Reynolds (Re). Dans les conditions appliquées : Kn = 0,003 et Re = 5.

Les expériences ont été réalisées à température ambiante, à une pression de 1,8 Torr et dans l'obscurité, afin de s'affranchir des réactions induites par la lumière. La concentration en radicaux hydroxyles a été estimée au cours d'une précédente étude (Cazaunau et al., 2010) et est de l'ordre de 6 x 10^{11} molécules.cm^{-3} dans ces conditions expérimentales. Le débit total dans le réacteur était de 1 $L.min^{-1}$. Les temps d'expositions choisis ont été les mêmes que pour les réactions avec l'ozone : 0, 5, 10, 30 et 60 minutes. Toutes les expériences ont été effectuées en triplicat.

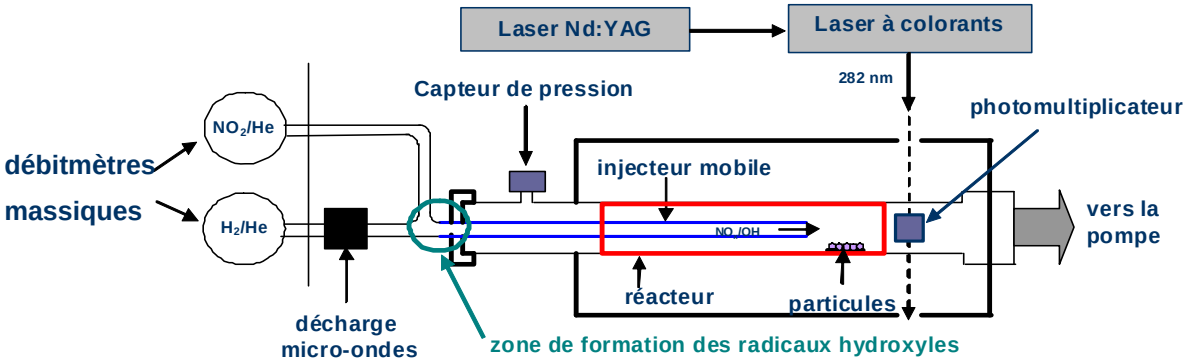


Figure III-3 : Schéma du réacteur à écoulement utilisé pour les réactions avec OH (Cazaunau, 2009)

III.3. RÉACTIONS AVEC L'OZONE ET LE DIOXYDE D'AZOTE COMBINÉS

Afin d'étudier de possibles effets de réactivité combinée, des expériences en présence d'ozone et de dioxyde d'azote ont été réalisées dans le réacteur quasi-statique (utilisé jusqu'ici pour les réactions en présence d'ozone seul). Deux vannes permettant d'introduire au choix l'ozone ou le dioxyde d'azote ont été installées (Figure III-4).

L'approche choisie est originale : la constante de vitesse de réaction du dioxyde d'azote avec l'ozone étant proche de celle avec les HAP, l'ozone et le dioxyde d'azote n'ont pas été ajoutés simultanément mais de façon séquentielle. Ainsi, chaque temps d'exposition a été divisé en quatre. L'ozone et le dioxyde d'azote ont été ajoutés chacun à leur tour. Les réactions ont été réalisées à température ambiante, pression atmosphérique, dans l'obscurité et à un débit maintenu à 3 $L.min^{-1}$ quel que soit l'oxydant introduit. La concentration en oxydants était de l'ordre de 1 x 10^{14} molécules.cm^{-3} pour chacun des oxydants (8 x 10^3 et 7,6 x 10^3 $\mu g.m^{-3}$ d'O_3 et de NO_2, respectivement). Quatre temps d'exposition ont été réalisés en triplicat : 0, 10, 30 et 60 minutes.

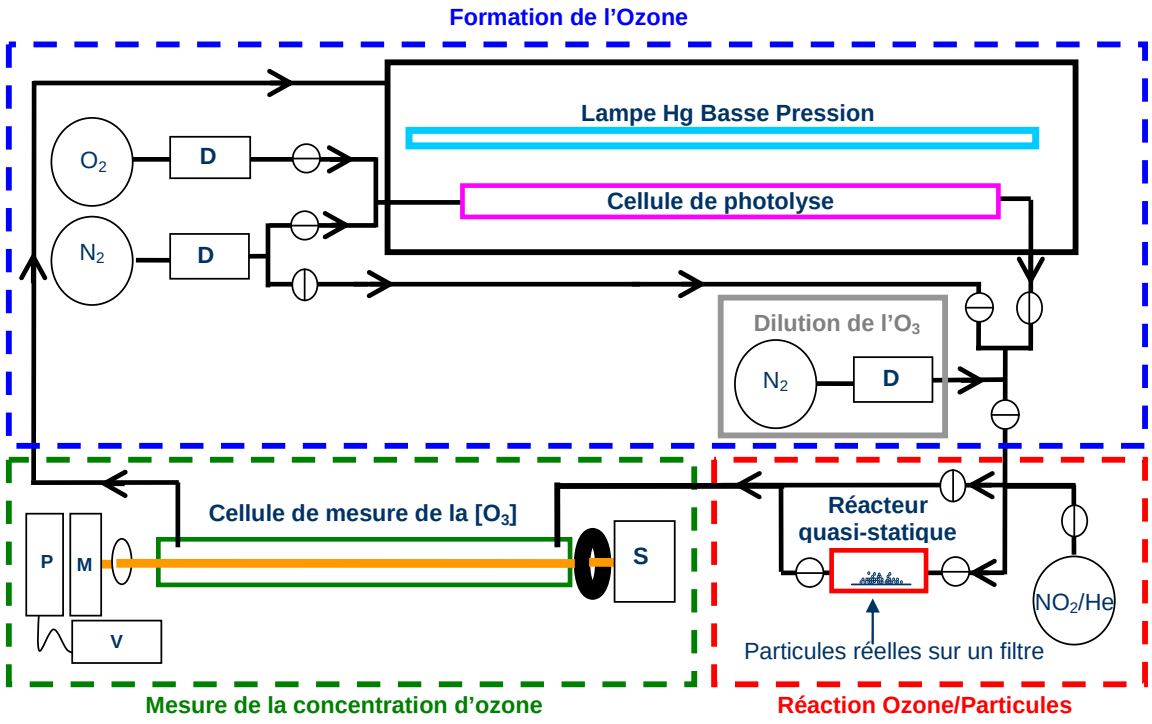


Figure III-4 : Schéma du réacteur quasi-statique modifié pour l'ajout de NO_2 (adapté de Cazaunau, 2009)

III.4. EVALUATION DES PERTES POTENTIELLES EN HAP

Des tests de désorption ont été réalisés sur les réacteurs quasi-statique et à écoulement, afin d'évaluer l'importance des pertes de composés par désorption, dues au passage du gaz vecteur sur les filtres pendant les études de réactivité. Pour cela, des filtres prélevés au cours de la campagne de « Porte d'Auteuil » ont été exposés pendant soixante minutes (temps maximum d'exposition) à un flux de 3 $L.min^{-1}$ d'azote ou 1 $L.min^{-1}$ d'hélium selon le réacteur. Les pertes en HAP, NHAP et OHAP ont ensuite été calculées par rapport à la concentration initiale avant exposition. Les résultats ont montré que quel que soit le dispositif testé, la désorption était très faible. Ainsi, les pertes étaient en moyenne de 5 % pour les HAP et les OHAP et de 10 % pour les NHAP. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que les écarts-types obtenus lors de l'évaluation de l'homogénéité du filtre (cf. II). La désorption des HAP et dérivés adsorbés sur des particules naturelles a donc été considérée comme négligeable dans les deux types de réacteurs utilisés.

De plus, afin de prendre en compte d'éventuelles pertes dues à la manipulation des filtres, 5 pesées sont réalisées avant et après chaque réaction à l'aide d'une microbalance (précision : 0,0001 mg), montrant des différences inférieures à 0,1 %.

IV. CALCUL D'INCERTITUDE

Dans un souci d'assurance qualité des données produites lors de ces essais et profitant de l'expérience française dans la surveillance des HAP dans l'air ambiant, la détermination des incertitudes liées au protocole de prélèvement et d'analyse des dérivés de HAP mis en œuvre pour cette étude a été effectuée. A notre connaissance, il s'agit bien de la première fois qu'un tel calcul est effectué pour les dérivés de HAP. Les incertitudes ont été calculées selon l'approche GUM (Guide to the expression of Uncertainty in Measurement) préconisée par le LCSQA dans le cadre de la surveillance réglementaire des HAP dans l'air ambiant (Macé et al., 2010). Cette méthode a été retenue puisqu'elle prend en compte un nombre important de paramètres. La première étape d'une telle approche consiste à identifier les facteurs pouvant influencer le résultat, c'est-à-dire les sources d'erreurs, d'en dresser une liste aussi exhaustive que possible afin de les maitriser et ainsi en diminuer les effets, comme représenté sur la Figure IV-1.

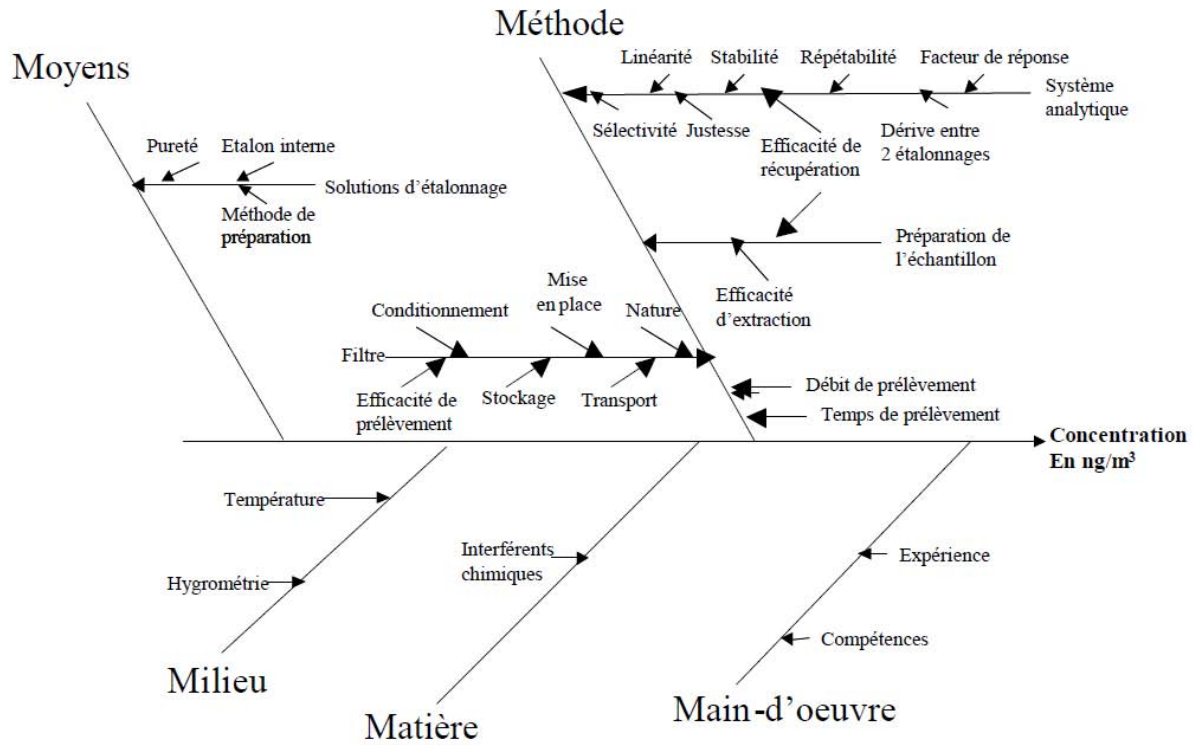


Figure IV-1 : Diagramme des 5M

Ce diagramme illustre les différents paramètres pouvant induire des incertitudes. Ainsi, sont prises en compte, les incertitudes liées aux moyens (appareil de mesure, étalons utilisés…), à la méthode (protocole analytique, préparation de l'échantillon…), au milieu (conditions de prélèvement…), à la matière (homogénéité dé l'échantillon, propriétés physico-chimiques…) et à la main-d'œuvre (opérateur). Les incertitudes types sont estimées par des techniques statistiques ou au moyen des connaissances acquises et de l'expérience poue être ensuite propagées. Il en résulte une formule mathématique prenant en compte toutes les exigences de la norme NF EN 15549 relative à la mesure du B[a]P dans l'air sur laquelle nous nous sommes basés pour déterminer les incertitudes liées aux N et OHAP. La formule appliquée est présentée ci-dessous, elle se divise en deux parties : la première liée au protocole analytique et la deuxième à la phase de prélèvement. La partie liée au protocole analytique prend en compte les incertitudes liées,

- au facteur de réponse,
- aux rapports de surface de pics chromatographiques, entre l'étalon interne et le composé ciblé,
- à la préparation des différentes solutions étalons,
- à l'ajout des différentes solutions étalons,
- à l'efficacité de récupération,
- à l'efficacité d'extraction.

La partie liée au prélèvement prend en compte les incertitudes liées :

- au débit de prélèvement,
- au temps de prélèvement.

$$\frac{u^2(C)}{C^2} = \underbrace{\frac{u^2(\bar{f})}{\bar{f}^2} + u^2\left(\frac{A_E}{A_{ISE}}\right) + \frac{u^2(m_{ISE})}{{m_{ISE}}^2} + \frac{u^2(m_{SSF})}{{m_{SSF}}^2} + \frac{u^2(m_{SSE})}{{m_{SSE}}^2} + \frac{u^2(R)}{R^2}}_{\text{Composante liée à l'extraction et l'analyse}} + \underbrace{\frac{u^2(Q)}{Q^2} + \frac{u^2(t)}{t^2}}_{\text{Composante liée au prélèvement}}$$

Avec :

- C : la concentration massique en OHAP ou NHAP dans l'échantillon d'air considéré
- $\bar{f}$: le facteur de réponse moyen du composé
- A_E : l'aire du pic du composé dans l'extrait

- A_{ISE} : l'aire de l'étalon interne dans l'extrait
- m_{ISE} : la masse d'étalon interne présent dans la solution d'étalonnage
- m_{SSF} : la masse d'étalon de capacité d'extraction sur le filtre
- m_{SSE} : la masse d'étalon de capacité d'extraction mesurée dans l'extrait
- R : l'efficacité de récupération du matériau certifié
- Q : le débit de prélèvement de l'échantillon d'air
- t : le temps de prélèvement de l'échantillon d'air

$$U_{rel}(C) = \frac{k \times \sqrt{u^2(C)}}{C} \times 100$$

. Avec :

- k : le facteur d'élargissement conventionnellement égal à 2

En prenant l'exemple du 1-nitropyrène, une incertitude de 83 % a été obtenue (Tableau IV-1), dont plus de 90 % est liée à la part analytique et environ 55 % du total est attribuable à l'efficacité de récupération. Cette valeur très importante ne traduit pas forcément une mauvaise récupération des composés ciblés, mais résulte de la difficulté à trouver des matériaux de références certifiés, en effet les données présentes dans les matériaux de références (SRM 1649b) sont des valeurs indicatives et c'est la différence vis-à-vis de ces valeurs qui fait « gonfler » le budget incertitudes. Il apparaît d'ailleurs qu'en s'affranchissant de ce facteur les incertitudes sont réduites de moitié environ, elle est de 56 % dans le cas du 1-nitropyrène.

Bien que ces valeurs paraissent encore élevées, il est à préciser que les concentrations des composés ciblés sont très faibles, de l'ordre du pg.m^{-3}, et que dans le cas du B[a]P, une incertitude de 50 % est exigée par la directive, alors qu'il présent dans l'air à des niveaux plus élevés de 3 ordres de grandeur environ.

Les résultats obtenus par composés en tenant compte de la totalité des facteurs d'influence et en supprimant la part correspondante au taux de récupération de SRM sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau IV-1 : Incertitudes élargies pour les OHAP et NHAP étudiés*

Composé	U_{rel}(C) (%)
OHAP	
1-Naphtaldèhyde	103
9-Fluorénone	93
9-Phenanthrènecarboxaldéhyde	93
9,10-Anthraquinone	51
1,4-Anthraquinone	95
Benzo[a]fluorénone	88
Benzo[b]fluorénone	73
Benzanthrone	122
Benz[a]anthacèn-7,12-dione	84
NHAP	
1-Nitronaphtalène	53
2-Nitronaphtalène	91
2-Nitrofluorène	63
9-Nitroanthracène	105
9-Nitrophenanthrène	182
3-Nitrophenanthrène	308
3+2-Nitrofluoranthène	105
1-Nitropyrène	83
2-Nitropyrène	120
4-Nitropyrène	292
Benzo[a]pyrène	87
7-Nitrobenz[a]anthracène	87
6-Nitrochrysène	177
1,3-Dinitropyrène	96
1,6-Dinitropyrène	98
1,8-Dinitropyrène	113
1-Nitrobenzo[a]pyrène	107
3-Nitrobenzo[a]pyrène	109
6-Nitrobenzo[a]pyrène	67

* Les calculs d'incertitudes pour les 1,6-benzo[a]pyrène-dione, 3,6-benzo[a]pyrène-dione et 6,12-benzo[a]pyrène-dione, n'ont pas été effectués en raison de leur étalonnage externe.

CHAPITRE 3 : ARTICLES

Article n°1 : Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de leurs dérivés oxygénés (OHAP) et nitrés (NHAP) adsorbés sur des particules naturelles exposées aux oxydants atmosphériques

Article n°2 : Concentrations diurnes/nocturnes et sources des HAP, OHAP et NHAP en phase particulaire sur des sites trafic et périurbain dans la région de Paris (France)

Article n°3 : Distribution en taille des dérivés nitrés et oxygénés des hydrocarbures aromatiques polycycliques (NHAP et OHAP) sur des sites trafic et périurbain d'une mégapole Européenne : Paris (France)

Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de leur dérivés oxygénés (OHAP) et nitrés (NHAP) adsorbés sur des particules naturelles exposées aux oxydants atmosphériques

Johany Ringuet, Alexandre Albinet, Eva Leoz-Garziandia,

Hélène Budzinski et Eric Villenave

Résumé

La réactivité des hydrocarbures aromatiques polycyclique (HAP) et de leurs dérivés oxygénés (OHAP) et nitrés (NHAP) exposés à différents oxydants atmosphérique (O_3, OH, NO_2/O_3) a été étudiée sur des particules naturelles. Au cours de ces essais, le benzo[a]pyrène (B[a]P) est apparu comme étant le HAP le plus réactif (dégradation de 50 %), conduisant uniquement à la formation de 6-nitrobenzo[a]pyrène. Bien que ce dernier ne justifie que 0,4 % de la quantité de B[a]P dégradé, aucun autre produit de dégradation oxygéné ou nitré du B[a]P n'a été observé. Par ailleurs, la dégradation du benzo[e]pyrène (B[e]P) et de l'indéno[1,2,3-cd]pyrène (In[1,2,3-cd]P), habituellement considérés comme stables, a été constatée, avec l'ensemble des oxydants. De plus, la formation significative de cétones a été observée en quantités ne pouvant être expliquées par la seule dégradation des HAP parents, laissant présager d'une autre source que la dégradation de ces derniers. Ainsi, l'oxydation des HAP méthylés identifiés dans les fumées d'échappement véhiculaire pourrait représenter une source potentielle. La formation importante de NHAP a été observée en présence de tous les oxydants, y compris lors des réactions en présence d'ozone. L'hypothèse de la formation d'espèces nitrées réactives initiée par réaction de l'ozone sur des composés azotés organiques présents sur les particules, a été envisagée. De plus, la formation hétérogène de 2-nitropyrène et 2-nitrofluoranthène pourtant considérés comme uniquement issus de la nitration en phase gazeuse du pyrène et fluoranthène, remet en question leur utilisation en tant que marqueurs de ce type de réaction. Enfin, les différences observées vis-à-vis des essais réalisés sur des particules modèles, illustrent l'importance primordiale de la particule support.

Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants

Johany Ringuet [a,b,c], Alexandre Albinet [a*], Eva Leoz-Garziandia [a], Hélène Budzinski [b,c] and Eric Villenave [b,c]

[a] Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), Parc technologique Alata BP2, 60550 Verneuil en Halatte, France

[b] Univ. Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

[c] CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

[*] corresponding author: alexandre.albinet@gmail.com

Submitted for publication to Atmospheric Environment

Abstract

Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PACs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to different atmospheric oxidants (O_3, OH and NO_2/O_3 mixture) was studied. Decays of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and formations/decays of oxygenated PAHs (OPAHs) and nitrated PAHs (NPAHs) were monitored. Overall, benzo[a]pyrene appeared to

be the most reactive PAH (degradation of 50 %). Sole its nitrated derivative, 6-nitrobenzo[a]pyrene, was significantly formed explaining only 0.4 % of reacted benzo[a]pyrene. No other nitrated or oxygenated benzo[a]pyrene derivatives were detected. Interestingly, B[e]P and In[1,2,3,c,d]P, which are usually considered as quite stable PAHs, were also decayed in all experiments. In presence of O_3, ketones were significantly formed but the quantity formed were not totally explained by parent PAH decays. These results showed that PAH derivatives could be formed from the reaction of other compounds than their direct parent PAHs and raised the question to know if the oxidation of methyl-PAHs, identified in vehicle-exhausts, could constitute this missing source of OPAHs. NPAHs were significantly formed in presence of O_3/NO_2 and OH. Surprisingly, NPAH formation was clearly observed during O_3 experiments. Nitrated species, already associated with aerosol particles (NO_3^-, NO_2^-) or formed by ozonation of particulate nitrogen organic matter, could react with PAHs to then form NPAHs. Heterogeneous formation of 2-nitropyrene from pyrene oxidation was for the first time observed questioning its use as an indicator of NPAH formation in gaseous phase. Equally, formation of 2-nitrofluoranthene by heterogeneous reaction of fluoranthene with O_3/NO_2 was clearly shown, while only its formation by homogeneous processes (gaseous phase) is reported in the literature. Finally, results obtained highlighted the dependence of heterogeneous PAH reactivity with the substrate nature and the importance to focus reactivity studies on natural particles, whatever the quality of the models previously studied.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons; nitrated PAH; oxygenated PAH; Benzo[a]pyrene; reactivity; aerosol

1. Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons are emitted both, in the particulate and the gaseous phases, during incomplete combustion of organic matter (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000). They have been largely studied due to their potential mutagenic and/or carcinogenic properties (IARC, 1983, 1987, 2010). Nowadays, 16 PAHs in USA and only benzo[a]pyrene (B[a]P) in Europe are regulated and monitored in ambient air (European Official Journal, 2005). Once in the atmosphere, PAHs may react with atmospheric oxidants such as O_3, NO_x, OH to form nitrated or oxygenated derivatives (Albinet et al., 2007; Allen et al., 1997; Pitts Jr et al., 1978; Zhang et al., 2011 and references therein). Such derivatives, which are also directly emitted by combustion sources, seem to be more toxic than their parent PAHs as they act as direct mutagens (Arey et al., 1988; Durant et al., 1996; Ishii et al., 2000; Pedersen et al., 2004; Pedersen et al., 2005).

Homogeneous processes (liquid or gaseous phases) of PAH reactivity with atmospheric oxidants has been widely studied in laboratory (Vione et al., 2004; Yu, 2002 and references therein). Heterogeneous reactivity is less documented. Initial studies focused on surface reactions (filter, Pyrex, silica gel...) (Barbas et al., 1996; Bertram et al., 2001; Esteve et al., 2003; Ishii et al., 2000; Pitts Jr et al., 1978). More recent studies showed results obtained with model particles (soot, ash, sea salt, organic aerosol, silica, graphite or azelaic acid particles) artificially coated with a single or a mixture of PAHs and their reactions with various oxidants such as OH, NO_3, O_3 or NO_2 (Carrara et al., 2010; Cazaunau et al., 2010; Esteve et al., 2003; Kristovich and Dutta, 2005; Kwamena et al., 2007; Miet et al., 2009a; Perraudin et al., 2005; Pöschl et al., 2000; Zhang et al., 2011). Few studies showed results obtained with natural soot particles generated in laboratory (from liquid carburant burners) (Bedjanian et al., 2010; Kwamena and Abbatt, 2008; Nguyen et al., 2009) or collected from diesel engine exhaust (Esteve et al., 2006; Kamens et al., 1990; Rattanavaraha et al., 2011) or from wood smoke

(Bell and Kamens, 1986; Kamens et al., 1985). Studies with natural ambient aerosol particles were only conducted by addition of oxidants during the sampling (Lindskog, 1983; Vaeck and Cauwenberghe, 1984).

This paper presents results from experimental investigations regarding the heterogeneous reactivity of PAHs associated to natural ambient aerosol particles with different oxidants (O_3, OH (+ NO_2), and NO_2/O_3 mixture). To our knowledge, no study concerning the exposure of natural ambient aerosol particles to oxidants in controlled conditions (reactor) has been previously reported. The decay of PAHs and the formation/decay of their derivatives, namely NPAHs and OPAHs, have been studied.

2. Experimental section

2.1. Aerosol sampling

Ambient aerosol particle samples were collected on a traffic site in Paris (France) (Airparif's air quality network station "Porte d'Auteuil" (48°51'N, 2°15'E)), in September 2010. The instrumented station was located 2 meters away from the heavily trafficked ring road of Paris (> 220 000 vehicles/day). Traffic (75 % diesel passenger cars, www.airparif.fr) constituted the major source of particles and associated compounds should be mainly primary. Three PM_{10} samples were collected using a high volume sampler (Graseby Andersen, 70 $m^3 h^{-1}$) on quartz fibre filter (Whatman QMA, 20.3 x 25.4 cm) previously heated for 2 h at 500 °C. Sampling duration was 24 h in order to collect a large quantity of material for reactivity experiments. After collection, filters were wrapped in aluminium foil, sealed in polyethylene bags and stored at -22 °C until reactivity experiments. Collected filters were cut into fifteen parts (Ø = 47 mm) and then exposed in triplicate for different durations to oxidants. Exposition to each oxidant was done using cuts arising from the same filter.

2.2. Reactivity experiments

Collected filters were exposed to three types of atmospheres containing O_3, OH (+NO_2) or NO_2/O_3 (in N_2 or He) at fixed concentrations. Experiments with O_3 and NO_2/O_3 were performed at atmospheric pressure whereas experiments with OH were performed at 240 Pa. All experiments were done at room temperature in darkness. Five exposure times were considered in triplicate from 5 to 60 minutes for O_3 and OH experiments and four (from 10 to 60 minutes) for NO_2/O_3 experiments. Experimental set-ups used in this work have already been described in details elsewhere (Cazaunau et al., 2010; Esteve et al., 2004, 2006; Miet et al., 2009a; Perraudin et al., 2005, 2007). Only the main features are described below for each experiment. Details are presented in supplementary material (SM). In order to reduce reaction times, oxidant concentrations were 100 times higher than common atmospheric concentrations. These concentrations are typical of reactivity trials.

2.2.1. Ozone reactivity experiments

The ozonolysis set-up consisted in a quasi-static reaction cell, where quartz fibre filter cuts were placed for different O_3 exposure times. Ozone was generated by photolysis from a nitrogen/oxygen gas mixture using a low pressure mercury lamp. The O_3 concentration was determined by absorption at 254 nm using a home-made UV spectrophotometer. With such a set-up, O_3 concentration was fixed around 1×10^{14} molecules cm^{-3} (8×10^3 µg m^{-3}) and total flow was 3 L min^{-1}.

2.2.2. Hydroxyl radical reactivity experiments

Experiments were conducted in a fast flow reactor (2.4 cm inside diameter, 48 cm long, Pyrex tube). OH radicals were generated by the fast reaction H + NO_2 → OH + NO where H atoms were produced by a microwave discharge of H_2 impurities present in He. NO_2 (5 % in

He) was in large excess in order to ensure the complete conversion of H atoms into OH. OH radicals (in the presence of NO_2), were introduced in the main reactor through a movable injector coated with halocarbon wax to avoid any losses on the injector internal walls. Total flow was 1 L min^{-1} and concentration of OH radicals was typically about 6×10^{11} molecules cm^{-3} (17 μg m^{-3}) (Cazaunau et al., 2010). The generated atmosphere contained a large concentration of NO_2 (1×10^{14} molecules cm^{-3}), and results obtained here correspond to the reactivity with both oxidants.

2.2.3. Nitrogen dioxide/ozone reactivity experiments

The same reactor as the one used for O_3 reactivity experiments was used. The set-up was modified in order to allow the addition of NO_2 using a mass flow controller. O_3 and NO_2 were alternatively added to avoid possible cross-reactions. Total flow was 3 L min^{-1} and the O_3 and NO_2 concentrations were about 1×10^{14} molecules cm^{-3} (8×10^3 μg m^{-3}).

2.3. Analytical procedures

The selected reagents, their degrees of purity, and the supplier data are reported in the SM. Detailed analytical procedures are also described.

Filter samples were extracted under pressurized solvent extraction using CH_2Cl_2 as solvent (Dionex, ASE 200). 1-Nitropyrene-d9 was added as recovery standard for NPAH and OPAH quantifications. Extracts were divided in two by weighing, evaporated under nitrogen stream near to dry and, dissolved into ACN or CH_2Cl_2 for PAH and OPAH/NPAH analyses, respectively. Analyses of PAHs were achieved using HPLC/Fluorescence detection. For NPAHs and OPAHs, extracts were purified on alumina and silica SPE cartridges and residues were dissolved in isooctane prior to GC/NICI-MS analysis. Entire analytical procedures used have been described previously (Albinet et al., 2006; Albinet et al., 2008) and detailed in SM.

Few modifications were done concerning internal standards and products studied. Quantification of 1- and 3-nitrobenzo[a]pyrene was done and 9,10-antraquinone-d8 was added as internal standard for OPAHs. Overall 16 PAHs, 18 NPAHs and 8 OPAHs were quantified.

2.4. Quality assurance

INERIS is involved every other year in a French PAH analytical inter-comparison exercise including the analysis of standard solutions, aerosol extracts, standard reference materials (SRM) and ambient particulate samples. Last exercise (Leoz-Garziandia et al., 2010) showed that PAH recovery rates were in the range 95 % - 107 % and uncertainty of analysis about 15 %. Homogeneity of the Andersen sampling filters used was evaluated and no significant disparity between filter cuts was observed for PAHs (σ = 3 - 8 %) (Leoz-Garziandia et al., 2010). NPAH and OPAH analytical procedure was validated by the analysis of the NIST SRM 1649a (urban dust). Recovery rates were previously determined and were in the range 5 % - 84 % respectively for most volatile and less volatile compounds. The repeatability of the entire analytical procedure was about 15 % in average (Albinet et al., 2006).

In order to evaluate any losses of PAHs, NPAHs or OPAHs by desorption during reactivity experiments, “blank” tests were conducted for both types of reactors by applying working N_2 and He flows (3 and 1 L min^{-1}, respectively) for 60 minutes (corresponding to the maximum exposure time to oxidants). Results obtained showed losses below 5 % for PAHs, 10 % for NPAHs and 5 % for OPAHs in average. Losses by desorption were therefore considered as negligible. Losses of particles due to the filter handling were evaluated by weighing filter cuts before and after each reactivity experiment (n = 5, balance precision: 1 µg) and were negligible.

3. Results and discussion

3.1. Physicochemical characteristics of the particulate aerosol samples

Table 1 presents the sampling conditions and the particulate PAH, NPAH and OPAH atmospheric concentrations corresponding to the three filter samples used in reactivity experiments.

Sampling conditions were quite constants during the sampling period with similar NO, NO_2, O_3 and PM_{10} concentration levels for the three days. The very low O_3 concentration levels and high NO, NO_2 and PM_{10} concentration levels were in agreement with the traffic site typology. All individual PAH, NPAH and OPAH atmospheric particulate concentrations were in the same range of order for the three samples. Note that, the concentrations of B[a]A, chrysene, B[e]P, B[b]F, B[a]P, 9,10-Ant, B[a]Fone, 2+3-NFlt, 1-NP , 2-NP and 7-NB[a]A of aerosol samples used for O_3 experiments were about 2 to 4 times lower than the ones of filters used for OH and NO_2/O_3 experiments and B[b]Fone concentrations were more than 30 times lower. All the concentration levels were in accordance to those reported by previous authors on traffic sites for similar conditions (road proximity and summer season) (Albinet et al., 2008).

Following discussion focuses on PAHs for which derivatives were quantified. Due to important losses during analyses, most volatile compounds such as naphthalene or phenanthrene were not discussed and are presented in SM. Other PAHs were not discussed due to their low concentration levels or because their nitrated or oxygenated derivatives were not quantified by our analytical procedure.

Table 1. Sampling conditions (Temperature, NO, NO_2, PM_{10}, and O_3 atmospheric concentrations) and particulate PAH, OPAH and NPAH concentrations relating to filters used for reactivity essays.

Compounds	Reactivity essay		
	O_3	**OH**	**NO_2/O_3**
PM_{10} (µg m^{-3})	35	44	49
NO (µg m^{-3})	135	134	194
NO_2 (µg m^{-3})	118	100	128
O_3 (µg m^{-3})	< LOQ [a]	< LOQ [a]	< LOQ [a]
T (°C)	21	23	22
PAHs (ng m^{-3})[b]			
Naphthalene (Naph)	0.16	0.23	0.19
Acenaphtene (Ace)	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Fluorene (Flu)	0.09	0.05	0.13
Phenanthrene (Phe)	0.56	0.65	0.82
Anthracene (Ant)	0.08	0.09	0.13
Fluoranthene (Flt)	1.02	1.19	1.80
Pyrene (Pyr)	1.64	1.92	2.95
Benzo[a]anthracene (B[a]A)	0.34	0.58	0.71
Chrysene (Chr)	0.20	0.41	0.47
Benzo[e]pyrene (B[e]P)	0.40	0.89	0.81
Benzo[b]fluoranthene (B[b]F)	0.13	0.34	0.22
Benzo[k]fluoranthene (B[k]F)	0.05	0.12	0.07
Benzo[a]pyrene (B[a]P)	0.10	0.26	0.17
Dibenzo[a,h]anthracene (D[a,h]A)	< LOQ	< LOQ	0.02
Benzo[g,h,i]perylene (B[g,h,i]P)	0.16	0.38	0.24
Indeno[1,2,3,c,d]pyrene (In[1,2,3,c,d]P)	0.09	0.19	0.12
OPAHs (ng m^{-3})[c]			
1-Naphthaldehyde (1-Naph)	0.01	0.01	0.02
9-Fluorenone (9-Fluo)	0.09	0.13	0.16
9-Phenanthrenecarboxaldehyde (9-Phen)	0.19	0.25	0.37
9,10-Anthraquinone (9,10-Ant)	0.26	0.59	0.66
1,4-Anthraquinone (1,4-Ant)	0.16	0.15	0.40
Benzo[a]fluorenone (B[a]Fone)	0.15	0.32	0.38
Benzo[b]fluorenone (B[b]Fone)	0.01	0.31	0.11
Benzanthrone (Benz-one)	0.05	0.07	0.21
Benz[a]anthracene-7,12-dione (B[a]A-7,12-dione)	0.03	0.08	0.06

NPAHs (pg m^{-3})[c]			
1-Nitronaphthalene (1-NNaph)	8.18	9.79	5.97
2-Nitronaphthalene (2-NNaph)	6.02	5.12	4.85
2-Nitrofluorene (2-NFluo)	0.47	0.36	0.53
9-Nitroanthracene (9-NA)	35.42	27.10	31.07
9-Nitrophenanthrene (9-NPhen)	2.92	3.57	5.75
3-Nitrophenanthrene (3-NPhen)	5.07	8.78	7.58
2+3-Nitrofluoranthene (2+3-NFlt)	5.01	20.47	14.73
1-Nitropyrene (1-NP)	34.53	71.39	60.70
2-Nitropyrene (2-NP)	4.61	10.38	7.77
4-Nitropyrene (4-NP)	0.97	1.56	1.23
7-Nitrobenzo[a]anthracene (7-NB[a]A)	2.01	7.38	7.70
6-Nitrochrysene (6-NChr)	0.21	0.35	0.36
1,3-Dinitropyrene (1,3-DNP)	0.47	1.11	0.69
1,6-Dinitropyrene (1,6-DNP)	< LOQ	< LOQ	< LOQ
1,8-Dinitropyrene (1,8-DNP)	0.95	2.53	1.26
1-Nitrobenzo[a]pyrene (1-NB[a]P)	< LOQ	< LOQ	< LOQ
3-Nitrobenzo[a]pyrene (3-NB[a]P)	< LOQ	< LOQ	< LOQ
6-Nitrobenzo[a]pyrene (6-NB[a]P)	1.51	1.70	1.28

[a] LOQs = 2 µg m^{-3}; [b] Single analysis values; [c] Median values (n = 3);

3.2. Reaction with O_3

Kinetic profiles (C_t/C_0 in %) of five selected PAHs and their associated derivatives under O_3 exposure are shown on Fig. 1. Results for the other compounds are presented in SM.

Overall, PAHs followed the same trend: quite constant during the first ten minutes, and then, decayed until a plateau ranged between 70 and 80 % of remaining products. Even B[e]P and In[1,2,3,c,d]P which are known among the least reactive PAHs (Butler and Crossley, 1981; Nielsen, 1984) were decayed. No plateau was observed for B[e]P, B[g,h,i]P and B[k]F. The other PAHs were not degraded (Fig. S1). Only B[a]P was immediately and strongly degraded after O_3 introduction and reached a plateau at less than 50 % of remaining B[a]P. Reaction kinetic of B[a]P with O_3 seemed largely higher than those of the other PAHs. These results were in agreement with previous studies obtained for silica or graphite model particles

artificially coated (average rate constants = 1.4×10^{-16} and 5.3×10^{-17} cm^{-3} $molecules^{-1}$ s^{-1}, respectively (Perraudin et al., 2007)). Compound accessibility (surface vs. core of the particle) combined to the difference of kinetic reactivity could explain the shifted decay observed between B[a]P and other PAHs. Surface B[a]P reacted first, once consumed, other PAHs reacted with O_3 in competition with sub-layer B[a]P. In a less extend, B[e]P and In[1,2,3,c,d]P were also immediately degraded after O_3 introduction, indicating that their kinetics of reaction seem relatively high.

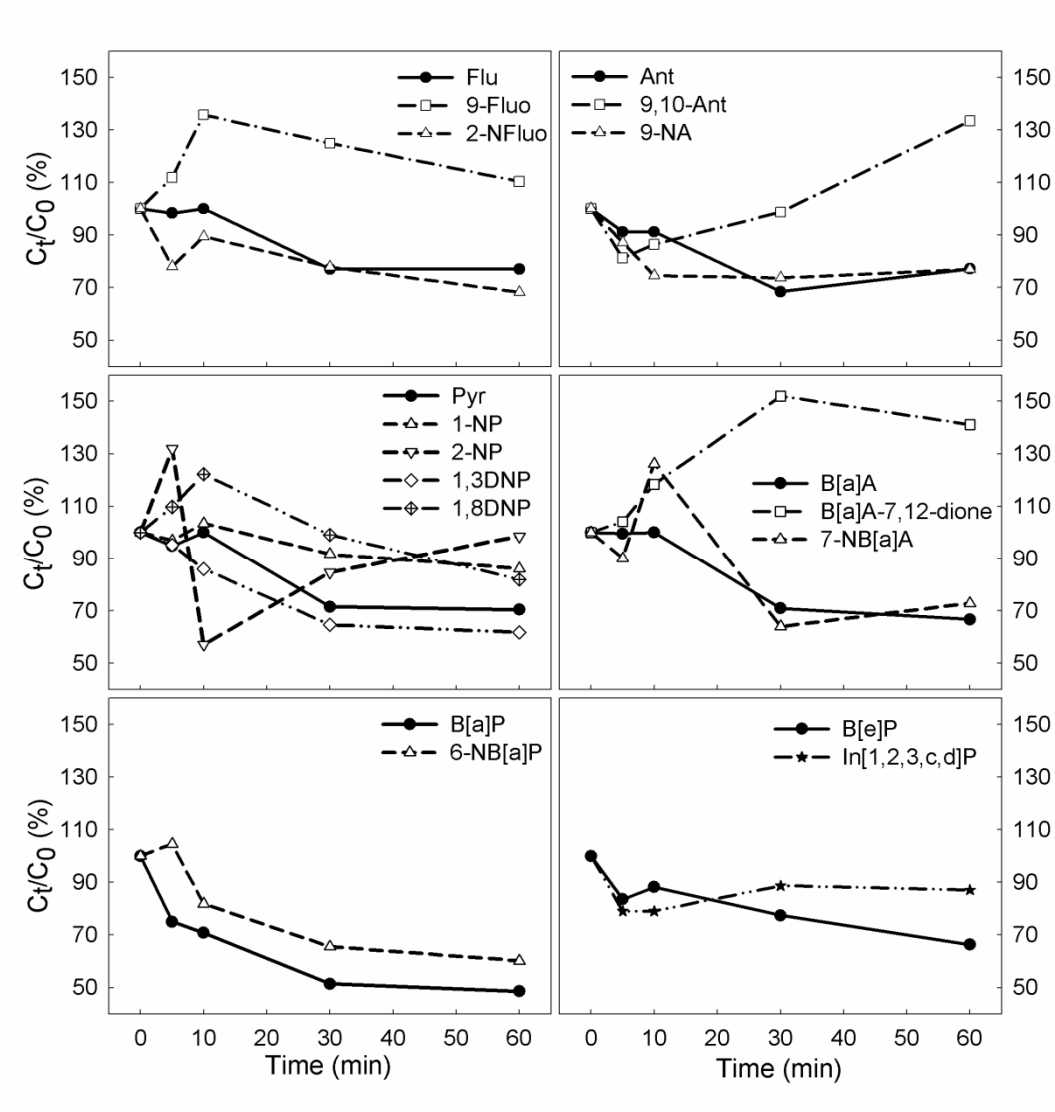


Fig. 1. Exposure of natural aerosol particles to ozone ($[O_3] = 1 \times 10^{14}$ molecules cm^{-3}). Time evolution of normalized PAH, NPAH and OPAH particulate concentrations (median values, n = 3).

Formation of OPAHs, and notably ketones, was evident under ozone exposure (except B[a]Fone, benzanthrone and 1,4-Ant, Fig. S1). 9-Fluorenone was strongly formed during the first ten minutes (+ 40 %) and then steadily degraded. No link was observed with the profile of its parent PAH (fluorene). 9,10-Anthraquinone was degraded during the first five minutes (- 20 %) and then strongly formed (+ 50 %) (B[b]Fone showed the same trend, Fig. S1). A possible explanation was that, 9,10-anthraquinone (which seems more reactive than its parent PAH) reacted from the introduction of O_3 then, when the decay of its parent compound started, the formation of 9,10-anthraquinone was faster than its degradation. This observation was inconsistent with results reported by Miet (Miet, 2008) where 9,10-anthraquinone adsorbed on silica particles was not degraded by O_3 but by OH radicals. Such differences highlighted the importance of the particle substrate in degradation processes. It may also suggest a further OH formation during exposures, as it is well-known that OH radicals may be formed in ozone + unsaturated reaction mechanisms.

As for 9-fluorenone, quantity of 9,10-anthraquinone formed (30×10^{-12} moles filter^{-1}) did not match with the degraded one of its parent PAH (anthracene: 7×10^{-12} moles filter^{-1}). These results showed that, for both, 9-fluorenone and 9,10-anthraquinone, other compounds accounted as their parent compounds and ask the question to know if the oxidation of methyl-fluorenes and methyl-anthracenes, identified in particulate diesel and gasoline exhausts (Schauer et al., 2002), could lead to the formation of these OPAHs. Additionally, B[a]A-7,12-dione was largely formed and its profile was anti-correlated with the one of B[a]A (R^2 = 0.85). If 35×10^{-12} moles filter^{-1} of B[a]A were degraded, only 3×10^{-12} moles filter^{-1} of B[a]A-7,12-dione were formed. B[a]A-7,12-dione does not seem to be the major degradation product of B[a]A. Other by-products not identified here should be formed.

All NPAHs were degraded by O_3 (- 30 % to - 40 %) except 2+3-NFlt and 4-NP (Fig. 1 and S1). Interestingly, NPhens, 2-NP, 1,8-DNP and 7-NB[a]A were significantly formed at

the beginning of the experiment and then degraded (Fig. S1). As nitrogen oxides were totally absent of the reactor, NPAH formation under O_3 exposure alone was not expected. One hypothesis to explain the observed NPAH formation in these conditions is that, particulate organic nitrogen (e.g. NPAHs, amines, amino acids, urea...) (Cape et al., 2011; Ge et al., 2011) reacted with O_3 to form nitrated species as described in previous studies (NO_x, nitrate, nitrite,...) (Baduel et al., 2011; Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000; Zahardis et al., 2008; Zhang and Anastasio, 2003). Then, nitrated species formed or the ones already associated to aerosol particles (NO_3^-, NO_2^-) could react with PAHs after ozone activation to form NPAHs (Schauer et al., 2004). This kind of process was previously observed in aqueous phase where the direct photolysis of 2,4-dinitrophenol conducted probably to the formation of trinitrophenol (Albinet et al., 2010b). Finally, results obtained showed that degradation of 1-NP adsorbed on natural aerosol particles was less significant (- 15 %) than the one observed under similar condition for 1-NP adsorbed on graphite particles (-30 %) (Miet et al., 2009b). These results highlighted the major importance of the reaction substrate in the reactivity of PACs.

3.3. OH reactions

PAH reactivity results with OH radicals are shown on Fig. 2 and S2. In general, all PAHs were degraded by OH. Anthracene, phenanthrene, chrysene, B[b]F, B[a]A, B[e]P and In[1,2,3,c,d]P kinetic profiles reached a plateau after 10 and 30 minutes of OH exposure, whereas fluorene, fluoranthene, pyrene, B[k]F, B[a]P and B[g,hi]P still reacted after 60 minutes of exposure. No significant differences were observed between all PAHs. Particulate PAH accessibility (surface vs. core) did not seem to be a limiting factor in the OH reaction processes. The higher oxidant potential of OH could explain this result.

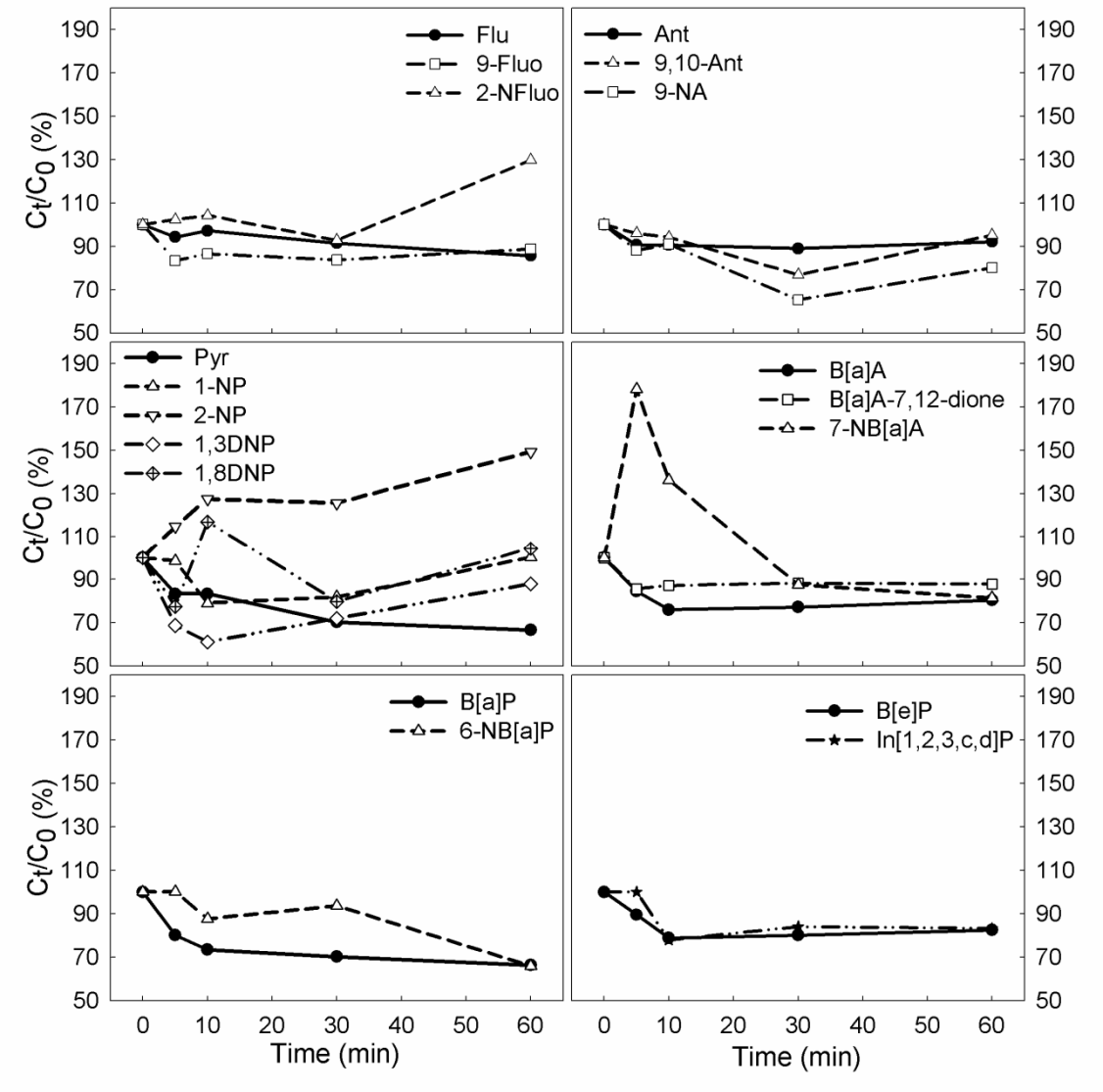


Fig. 2. Exposure of natural aerosol particles to hydroxyl radicals ([OH] = 6×10^{11} molecules cm^{-3}). Time evolution of normalized PAH, NPAH and OPAH particulate concentrations (median values, n = 3).

All OPAHs except benzanthrone, were degraded in the presence of OH radicals (Fig. 2 and S2). B[a]A-7,12-dione reached a plateau around 80 % of remaining compound after 5 minutes of exposure.

Overall, NPAHs trends were very differents. 2-NFluo was quite stable during the first 30 minutes (95 – 105 %) then, its secondary formation was clearly observed (+ 30 %) (reactivity

experiment under OH + NO_2). Additionally, the formation of nitrofluoranthene isomers was observed (Fig. S2). In these cases, the nitration was linked to the presence of NO_2 used in the set-up to generate OH radicals. The formation of NPAHs from PAHs was already observed in previous studies using this same set-up (Cazaunau et al., 2010; Miet et al., 2009c). 9-NA reacted with OH immediately (- 25 % in 30 minutes), then anthracene, probably less reactive than 9-NA, reacted and formed 9-NA. 1-NP was degraded during the first ten minutes (- 20 %) and then re-formed to reach its initial concentration. 2-NP was strongly formed all over the experiment time (+ 50 %) and its kinetic profile was anti-correlated ($R^2 = 0.80$) with its parent PAH (pyrene) (yield about 1 %). Formation of 4-NP was also observed (Fig. S2). These results showed that 1-NP was not the unique mono-nitrated product formed by heterogeneous reaction of pyrene in particulate phase, and that 2-NP could also be formed contrary to previous reported observations (Miet et al., 2009c; Wang et al., 1999; Zhang et al., 2011). Additionally, our results showed the formation of 2-NP by heterogeneous processes while previous studies showed that 2-NP was only formed in gaseous phase (Pitts Jr et al., 1978; Pitts Jr et al., 1985). Its traditional use as a marker of NPAH formation in gaseous phase (Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008; Ciccioli et al., 1996) seems questionable. The difference of results between all the different studies highlighted the dependence of the substrate nature towards the degradation of PAHs from OH (Bedjanian et al., 2010). Focusing on the DNPs, we observed that 1,3-DNP decay was significant during the first ten minutes (- 40 %) while 1,8-DNP remained constant (95 – 105 %). After ten minutes of reaction, strong formations of DNPs were observed (+ 60 % and + 30 % respectively). In any case, DNP profiles could not be directly related to any pyrene or nitropyrene degradation, as observed, for silica model particles (Miet et al., 2009c). 7-NB[a]A was clearly formed during the first five minutes (+ 80 %), then steadily decayed (80 % of remaining product). 7-NB[a]A formed (1.5×10^{-12} moles filter^{-1}) seemed to be produced from B[a]A degradation (28×10^{-12} moles

filter^{-1}) in the presence of OH. The quantity of 7-NB[a]A was not sufficient to justify all B[a]A decayed suggesting that other B[a]A by-products should be formed. The trend of 6-NB[a]P was quite constant during the first 30 minutes (variations between 90 % and 100 %), and then decayed (- 30 %). 6-NB[a]P was not stable in the presence of OH as reported in previous studies (Cazaunau et al., 2010).

3.4. NO_2/O_3 reactions

Except naphthalene, phenanthrene and B[b]F, all PAHs were degraded in the presence of NO_2/O_3 (Fig. 3 and Fig. S3). The quantity of remaining PAH ranged from 45 % to 85 % (B[a]P and anthracene respectively). Only fluorene reached a plateau (80 %). All other PAHs still reacted after 60 minutes of exposure. The proportion of PAH that reacted after 60 minutes was quite similar to the one evaluated for O_3 experiments. B[e]P and In[1,2,3,c,d]P were largely decayed (- 35 %), showing that these PAHs adsorbed on natural particles were not as stable as in solution (Nielsen, 1984).

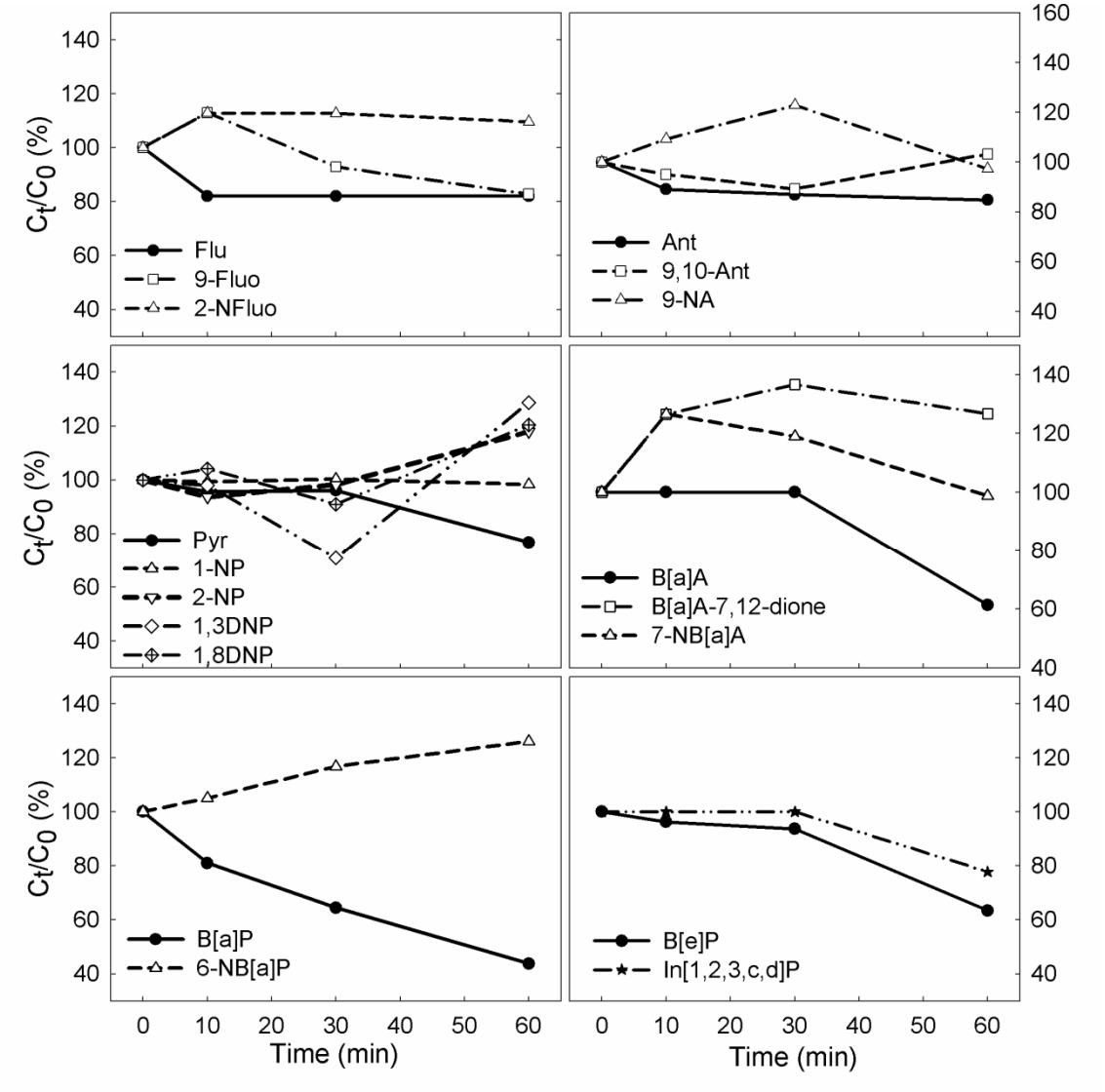


Fig. 3. Exposure of natural aerosol particles to ozone and nitrogen oxide ([O_3], [NO_2] = 1 × 10^{14} molecules cm^{-3}). Time evolution of normalized PAH, NPAH and OPAH particulate concentrations (median values, n = 3).

In these experimental conditions, the formation of 2-NFluo, 6-NB[a]P, 1-Nnaph, 3-Nphen, 9-Nphen, 2+3-NFlt (+ 15 % to + 70 %) was significant. Interestingly, 2-nitrofluoranthene is described in the literature as formed by reaction in gaseous phase of fluoranthène with OH or NO_3 (Arey et al., 1986; Atkinson et al., 1987). Indeed, 2-nitrofluoranthene is usually used as tracer of NPAH gaseous formation. Here, we

demonstrated the possibility of its formation by heterogeneous oxidation processes of fluoranthene by O_3/NO_2. Note that, separation of both nitrofluoranthene isomers was not achieved with the column phase used and confirmation of these results will need further investigation. Kinetic profiles of 2-NFluo and 6-NB[a]P were strongly anti-correlated (R^2 = 0.94 and 0.97) with their respective parent PAHs showing that they were by-products of the reaction of NO_2/O_3 with fluorene and B[a]P, respectively. 2×10^{-14} moles filter^{-1} of 2-NFluo and 1×10^{-13} moles filter^{-1} of 6-NB[a]P were formed; allowing to explain only 0.2 % and 0.4 % of decayed fluorene and B[a]P. Other by- products were formed and must be indentified in further investigations. Here, three benzo[a]pyrene-diones were tentatively detected (Koeber et al., 1999) using reference compounds (also performed for O_3 and OH experiments) but without success. 9-NA was clearly formed (+ 25 %) during the first half hour and then degraded (- 25 %). Its profile was anti-correlated (R^2 = 0.98) with the one of 9,10-anthraquinone suggesting that there was a competition between the formation/degradation of these two anthracene degradation products. 2-NP was the only NP isomer formed in significant amount (+ 20 %) as by-product of the reaction of pyrene (R^2 = 0.84). No formation of 1-NP was observed contrary to previous observations obtained with model particles (Miet et al., 2009a). As for OH trials, these results showed the possible formation of 2-NP by heterogeneous processes and highlighted the importance of the nature of the substrate (Nguyen et al., 2009). Both DNPs followed the same trend and were quite anti-correlated with 1-NP (R^2 = 0.58 and 0.76 for 1,3-DNP and 1,8-DNP, respectively). DNP amounts formed (1.4×10^{-13} moles filter^{-1}) were totally explained by the amount of 1-NP that reacted (3×10^{-13} moles filter^{-1}). 1,3-DNP and 1,8-DNP seemed to be the major products of the reaction of 1-NP with NO_2/O_3. These results were in total agreement with those obtained for 1-NP adsorbed on model particles reacting with NO_2 or NO_3 (Miet et al., 2009a; Zhang et al., 2011). B[a]A derivatives (nitrated or oxygenated) showed quite similar profiles (formation + 20 % to 40 %

and decay - 10 to - 20 %). The formation of these compounds was not linked to a B[a]A decay suggesting the existence of other parent PAHs (methyl-PAHs ?), as proposed for O_3 and OH trials. Other PAH derivatives were stable or significantly degraded (Fig. S3).

4. Conclusions

This work demonstrated the feasibility of PAH reactivity studies using natural ambient aerosol particles. “Real” heterogeneous PAH degradation rates would be evaluated using this procedure. In accordance with the literature, B[a]P was the most reactive PAH and decayed around 50 % in presence of O_3 or NO_2/O_3 and 30 % with OH. The fact that only 0.4 % B[a]P reacted could not be explained by 6-NB[a]P formation. None nitro-B[a]P or B[a]P-dione were detected here. Other degradation products of B[a]P have to be considered. The decay of B[e]P and In[1,2,3,c,d]P which are commonly considered among the least reactive PAH, was observed in all types of experiments.

The exposure of PAHs to O_3 led to the formation of ketones. The quantity of OPAHs formed could not be explained by the quantity of PAHs that reacted. The oxidation of methyl-PAHs, quantified on particles emitted by combustion engines, could constitute here an additional source of OPAHs. NPAHs were significantly formed during the NO_2/O_3 experiments. Formation of NPAHs was also observed during O_3 experiments where nitrogen oxides were totally absent. One hypothesis could be that, particulate organic nitrogen matter reacted with ozone to form nitrated species (NO_x, NO_3^-, NO_2^-) and then, reacted with PAHs to form NPAHs after O_3 initiation. NPAHs could be also formed by reaction of PAHs with NO_3^- or NO_2^- already associated to particulate matter. Contrary to results reported by other authors (Miet et al., 2009c; Wang et al., 1999; Zhang et al., 2011), we found that 1-NP was not the only mono-nitrated product formed by heterogeneous reaction of pyrene. Heterogeneous formation of 2-nitropyrene was clearly observed during OH and NO_2/O_3 experiments. This

NPAH is described in the literature as only produced by the reaction of pyrene with NO_2 initiated by OH in gaseous phase. Indeed, the common use of 2-nitropyrene as an indicator of NPAH formation in gaseous phase seems questionable. Moreover, 2+3-nitrofluoranthene formation was also clearly observed during O_3/NO_2 experiment highlighting the possibility to form nitrofluoranthene isomers (2-NFlt) by heterogeneous processes. Overall, results obtained here highlighted the strong dependence on the substrate nature of heterogeneous reactivity of PAHs, NPAHs and OPAHs. Additionally, all the results obtained here highlighted the importance of PAC heterogeneous oxidation processes, which could occurred either in atmosphere or during the sampling of aerosol particles, supporting the development of oxidant scrubbers in order to study atmospheric aerosol composition and behaviour (Albinet et al., 2010a; Goriaux et al., 2006; Schauer et al., 2003 and references therein).

Acknowledgements

The authors wish to thank the French Ministries of Environment and of Research for their financial support, Airparif for the sampling campaign, INERIS analytical resources (Nadine Guillaumet and Hugues Biaudet) and Pierre-Marie Flaud for helping in reactivity experiments.

Appendix. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version at http://www.journals.elsevier.com/atmospheric-environment.

References

Albinet, A.,Leoz-Garziandia, E.,Budzinski, H. and Villlenave, E., 2006. Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation. Journal of Chromatography A 1121, 106-113.

Albinet, A.,Leoz-Garziandia, E.,Budzinski, H. and Villlenave, E., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources. Science of The Total Environment 384, 280-292.

Albinet, A.,Leoz-Garziandia, E.,Budzinski, H.,Villenave, E. and Jaffrezo, J.-L., 2008. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys: Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning. Atmospheric Environment 42, 43-54.

Albinet, A.,Papaiconomou, N.,Estager, J.,Suptil, J. and Besombes, J.-L., 2010a. A new ozone denuder for aerosol sampling based on an ionic liquid coating. Analytical and Bioanalytical Chemistry 396, 857-864.

Albinet, A.,Minero, C. and Vione, D., 2010b. Phototransformation processes of 2,4-dinitrophenol, relevant to atmospheric water droplets. Chemosphere 80, 753-758.

Allen, J. O.,Dookeran, N. M.,Taghizadeh, K.,Lafleur, A. L.,Smith, K. A. and Sarofim, A. F., 1997. Measurement of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol. Environmental Science & Technology 31, 2064-2070.

Arey, J.,Zielinska, B.,Atkinson, R.,Winer, A. M.,Ramdahl, T. and Pitts Jr, J. N., 1986. The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x. Atmospheric Environment 20, 2339-2345.

Arey, J.,Zielinska, B.,Harger, W. P.,Atkinson, R. and Winer, A. M., 1988. The contribution of nitrofluoranthenes and nitropyrenes to the mutagenic activity of ambient particulate organic-matter collected in southern-California. Mutation Research 207, 45-51.

Atkinson, R.,Arey, J.,Zielinska, B.,Pitts Jr, J. N. and Winer, A. M., 1987. Evidence for the transformation of polycyclic organic matter in the atmosphere. Atmospheric Environment 21, 2261-2262.

Baduel, C.,Monge, M. E.,Voisin, D.,Jaffrezo, J.-L.,George, C.,Haddad, I. E.,Marchand, N. and D'Anna, B., 2011. Oxidation of atmospheric humic like substances by ozone: A kinetic and structural analysis approach. Environmental Science & Technology 45, 5238-5244.

Barbas, J. T.,Sigman, M. E. and Dabestani, R., 1996. Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel. Environmental Science & Technology 30, 1776-1780.

Bedjanian, Y.,Nguyen, M. L. and Le Bras, G., 2010. Kinetics of the reactions of soot surface-bound polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radicals. Atmospheric Environment 44, 1754-1760.

Bell, D. A. and Kamens, R. M., 1986. Photodegradation of wood smoke mutagens under low NO_x conditions. Atmospheric Environment 20, 317-321.

Bertram, A. K.,Ivanov, A. V.,Hunter, M.,Molina, L. T. and Molina, M. J., 2001. The reaction probability of OH on organic surfaces of tropospheric interest. The Journal of Physical Chemistry A 105, 9415-9421.

Butler, J. D. and Crossley, P., 1981. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles. Atmospheric Environment 15, 91-94.

Cape, J. N.,Cornell, S. E.,Jickells, T. D. and Nemitz, E., 2011. Organic nitrogen in the atmosphere - Where does it come from? A review of sources and methods. Atmospheric Research 102, 30-48.

Carrara, M.,Wolf, J.-C. and Niessner, R., 2010. Nitro-PAH formation studied by interacting artificially PAH-coated soot aerosol with NO_2 in the temperature range of 295-523 K. Atmospheric Environment 44, 3878-3885.

Cazaunau, M.,Le Menach, K.,Budzinski, H. and Villenave, E., 2010. Atmospheric heterogeneous reactions of benzo[a]pyrene. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics 224, 1151-1170.

Ciccioli, P.,Cecinato, A.,Brancaleoni, E.,Frattoni, M.,Zacchei, P.,Miguel, A. H. and Vasconcellos, P. D., 1996. Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 101, 19567-19581.

Durant, J. L.,Busby, W. F.,Lafleur, A. L.,Penman, B. W. and Crespi, C. L., 1996. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. Mutation Research/Genetic Toxicology 371, 123-157.

Esteve, W.,Budzinski, H. and Villenave, E., 2003. Heterogeneous reactivity of OH radicals with phenanthrene Polycyclic Aromatic Compounds 23, 441-456.

Esteve, W.,Budzinski, H. and Villenave, E., 2004. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO_2 and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1-2 µm calibrated graphite particles. Atmospheric Environment 38, 6063-6072.

Esteve, W.,Budzinski, H. and Villenave, E., 2006. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO_2 and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a. Atmospheric Environment 40, 201-211.

European Official Journal, Directive 2004/107/CE of the European parliament and of the council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air (26/01/2005). In 2005; pp L23:3–16.

Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, J. N., 2000. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press ed.; New York, 969 p.

Ge, X.,Wexler, A. S. and Clegg, S. L., 2011. Atmospheric amines - Part I. A review. Atmospheric Environment 45, 524-546.

Goriaux, M.,Jourdain, B.,Temime, B.,Besombes, J. L.,Marchand, N.,Albinet, A.,Leoz-Garziandia, E. and Wortham, H., 2006. Field comparison of particulate PAH measurements using a low-flow denuder device and conventional sampling systems. Environmental Science & Technology 40, 6398-6404.

IARC, 1983. Polynuclear aromatic compounds, Part 1, Chemical, environmental and experimental data.Lyon.

IARC, 1987. Overall evaluation of carcinogenicity an updating of IARC monographs Lyon.

IARC, 2010. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures.Lyon.

Ishii, S.,Hisamatsu, Y.,Inazu, K.,Kobayashi, T. and Aika, K.-i., 2000. Mutagenic nitrated benzo[a]pyrene derivatives in the reaction product of benzo[a]pyrene in NO_2-air in the presence of O_3 or under photoirradiation. Chemosphere 41, 1809-1819.

Kamens, R. M.,Perry, J. M.,Saucy, D. A.,Bell, D. A.,Newton, D. L. and Brand, B., 1985. Factors which influence polycyclic aromatic hydrocarbon decomposition on wood smoke particles. Environment International 11, 131-136.

Kamens, R. M.,Guo, J.,Guo, Z. and McDow, S. R., 1990. Polynuclear aromatic hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N_2O_5 on atmospheric particles. Atmospheric Environment. Part A. General Topics 24, 1161-1173.

Koeber, R.,Bayona, J. M. and Niessner, R., 1999. Determination of benzo[a]pyrene diones in air particulate matter with liquid chromatography mass spectrometry. Environmental Science & Technology 33, 1552-1558.

Kristovich, R. L. and Dutta, P. K., 2005. Nitration of benzo[a]pyrene adsorbed on coal fly ash particles by nitrogen dioxide: role of thermal activation. Environmental Science & Technology 39, 6971-6977.

Kwamena, N. O. A.,Staikova, M. G.,Donaldson, D. J.,George, I. J. and Abbatt, J. P. D., 2007. Role of the aerosol substrate in the heterogeneous ozonation reactions of surface-bound PAHs. Journal of Physical Chemistry A 111, 11050-11058.

Kwamena, N. O. A. and Abbatt, J. P. D., 2008. Heterogeneous nitration reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-hexane soot by exposure to $NO_3/NO_2/N_2O_5$. Atmospheric Environment 42, 8309-8314.

Leoz-Garziandia, E.,Verlhac, S. and Lalere, B., 2010. Essai de comparasion interlaboratoire sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) - Rapport intérmédiaire, (French language). LCSQA,Verneuil-en-Halatte. http://www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris-lne/essai-comparaison-interlaboratoires-hydrocarbures-aromatiques-polycycliques-.

Lindskog, A., 1983. Transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons during sampling. Environmental Health Perspectives 47, 4.

Miet, K. 2008. Etude expérimentale de la dégradation hétérogène des HAP d'intérêts troposphériques (French language). Thèse, Université Bordeaux 1, Bordeaux. http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2008/MIET_KILLIAN_2008.pdf

Miet, K.,Le Menach, K.,Flaud, P. M.,Budzinski, H. and Villenave, E., 2009a. Heterogeneous reactivity of pyrene and 1-nitropyrene with NO_2: kinetics, product yields and mechanism. Atmospheric Environment 43, 837-843.

Miet, K.,Le Menach, K.,Flaud, P. M.,Budzinski, H. and Villenave, E., 2009b. Heterogeneous reactions of ozone with pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene adsorbed on particles. Atmospheric Environment 43, 3699-3707.

Miet, K.,Budzinski, H. and Villenave, E., 2009c. Heterogeneous reactions of OH radicals with particulate-pyrene and 1-nitropyrene of atmospheric interest. Polycyclic Aromatic Compounds 29, 267-281.

Nguyen, M.,Bedjanian, Y. and Guilloteau, A., 2009. Kinetics of the reactions of soot surface-bound polycyclic aromatic hydrocarbons with NO_2. Journal of Atmospheric Chemistry 62, 139-150.

Nielsen, T., 1984. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward nitrating species. Environmental Science & Technology 18, 157-163.

Pedersen, D. U.,Durant, J. L.,Penman, B. W.,Crespi, C. L.,Hemond, H. F.,Lafleur, A. L. and Cass, G. R., 2004. Human-cell mutagens in respirable airborne particles in the northeastern United States. 1. Mutagenicity of fractionated samples. Environmental Science & Technology 38, 682-689.

Pedersen, D. U.,Durant, J. L.,Taghizadeh, K.,Hemond, H. F.,Lafleur, A. L. and Cass, G. R., 2005. Human cell mutagens in respirable airborne particles from the northeastern United States. 2. Quantification of mutagens and other organic compounds. Environmental Science & Technology 39, 9547-9560.

Perraudin, E.,Budzinski, H. and Villenave, E., 2005. Kinetic study of the reactions of NO_2 with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles. Atmospheric Environment 39, 6557-6567.

Perraudin, E.,Budzinski, H. and Villenave, E., 2007. Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles. Journal of Atmospheric Chemistry 56, 57-82.

Pitts Jr, J. N.,Van Cauwenberghe, K. A.,Grosjean, D.,Schmid, J. P.,Fitz, D. R.,Belser, W. L.,Knudson, G. P. and Hynds, P. M., 1978. Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: Facile formation of mutagenic nitro derivatives. Science 202, 515-519.

Pitts Jr, J. N.,Sweetman, J. A.,Zielinska, B.,Winer, A. M. and Atkinson, R., 1985. Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate organic matter: Evidence for atmospheric reactions. Atmospheric Environment 19, 1601-1608.

Pöschl, U.,Letzel, T.,Schauer, C. and Niessner, R., 2000. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot aerosol particles. Journal of Aerosol Science 31, 1031-1032.

Rattanavaraha, W.,Rosen, E.,Zhang, H. F.,Li, Q. F.,Pantong, K. and Kamens, R. M., 2011. The reactive oxidant potential of different types of aged atmospheric particles: An outdoor chamber study. Atmospheric Environment 45, 3848-3855.

Schauer, C.,Niessner, R. and Poschl, U., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: Decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts. Environmental Science & Technology 37, 2861-2868.

Schauer, C.,Niessner, R. and Pöschl, U., 2004. Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography with fluorescence and mass spectrometry detection: air particulate matter, soot, and reaction product studies. Analytical and Bioanalytical Chemistry 378, 725-736.

Schauer, J. J.,Kleeman, M. J.,Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 2002. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C-1-C-32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. Environmental Science & Technology 36, 1169-1180.

Vaeck, L. V. and Cauwenberghe, K. V., 1984. Conversion of polyclic aromatic hydrocarbons on diesel particulate matter upon exposure to ppm levels ozone. Atmospheric environment 18, 6.

Vione, D.,Barra, S.,De Gennaro, G.,De Rienzo, M.,Gilardoni, S.,Perrone, M. G. and Pozzoli, L., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: monitoring, sources, sinks and fate. II: Sinks and fate. Annali Di Chimica 94, 257-268.

Wang, H.,Hasegawa, K. and Kagaya, S., 1999. Nitration of pyrene adsorbed on silica particles by nitrogen dioxide under simulated atmospheric conditions. Chemosphere 39, 1923-1936.

Yu, H. T., 2002. Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity. Journal of Environmental Science and Health Part C-Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews 20, 149-183.

Zahardis, J.,Geddes, S. and Petrucci, G. A., 2008. The ozonolysis of primary aliphatic amines in fine particles. Atmospheric Chemistry and Physics 8, 1181-1194.

Zhang, Q. and Anastasio, C., 2003. Conversion of fogwater and aerosol organic nitrogen to ammonium, nitrate, and NO_x during exposure to simulated sunlight and ozone. Environmental Science & Technology 37, 3522-3530.

Zhang, Y.,Yang, B.,Gan, J.,Liu, C.,Shu, X. and Shu, J., 2011. Nitration of particle-associated PAHs and their derivatives (nitro-, oxy-, and hydroxy-PAHs) with NO_3 radicals. Atmospheric Environment 45, 2515-2521.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants

Johany Ringuet [a,b,c], Alexandre Albinet [a*], Eva Leoz-Garziandia[a], Hélène Budzinski [b,c] and Eric Villenave [b,c]

[a] Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), Parc technologique Alata BP2, 60550 Verneuil en Halatte, France

[b] Univ. Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

[c] CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

[*] corresponding author: alexandre.albinet@gmail.com

Reagents and materials

Chemical reagents and gases used in this study are reported in Table S1, together with the name of suppliers and the purity grades.

Table S1. List and characteristics of the chemicals, solvents and gases used

Compound	Supplier	Purity (%)
OPAHs		
1-Naphthaldehyde	Acros	95
9-Fluorenone	Acros	99
9-Phenanthrenecarboxaldehyde	Aldrich	97
9,10-Anthraquinone	Acros	98
1,4-Anthraquinone	Chiron	97.8
Benzo[a]fluorenone	Chiron	99.9
Benzo[b]fluorenone	Chiron	99.8
Benzanthrone	Acros	99
Benz[a]anthracen-7,12-dione	Acros	99
NPAHs		
1-Nitronaphthalene	Cluzeau	99
2-Nitronaphthalene	Cluzeau	99
2-Nitrofluorene	Cluzeau	98
9-Nitroanthracene	Chiron	86.6
9-Nitrophenanthrene	Cluzeau	100
3-Nitrophenanthrene	Cluzeau	99.7
3-Nitrofluoranthene	Cluzeau	99.5
1-Nitropyrene	Cluzeau	99
2-Nitropyrene	Cluzeau	99.9
4-Nitropyrene	Chiron	99.8
7-Nitrobenz[a]anthracene	Cluzeau	99
6-Nitrochrysene	Cluzeau	98
1,3-Dinitropyrene	Cluzeau	99.9
1,6-Dinitropyrene	Cluzeau	97.5
1,8-Dinitropyrene	Chiron	99.9
1- and 3-Nitrobenzo[a]pyrene	Chiron	99.7
6-nitrobenzo[a]pyrene	Cluzeau	99.8
Labelled deuterium NPAHs/OPAHs		
3-Nitrofluoranthene-d9	Cluzeau	99.3
1-Nitronaphtalene-d7	Cluzeau	99.4
2-Nitrofluorene-d9	Cluzeau	98.8
6-Nitrochrysene-d11	Cluzeau	99.7
Anthraquinone-d8	Cluzeau	98.6
1-Nitropyrene-d9	Cluzeau	99.2
Solvent		
Methylene Chloride	Sigma-Aldrich	> 99.8
Pentane	Sigma-Aldrich	> 99.0
Isooctane	Sigma-Aldrich	> 99.5
Acetonitrile	VWR	> 99.9
Gases		
Helium	Air Liquide	99.9999
NO_2/He (5 %)	Air Liquide	99.995
Nitrogen	Linde Gas	99.999
Methane	Air Liquide	99.995
Oxygen	Linde Gas	99.999

Reactivity experiments

Ozone reactions

The mercury lamp used to generate ozone was a NIQ 1208/80, Heraeus SAS. Quantification was done by absorption in a measurement cell of 41.5 cm long with a monochromator coupled to a photomultiplier which measured continuously the irradiation (254 nm) emitted by a deuterium lamp (L7296, Hamamatsu Photonics).

Hydroxyl radical reactions

The movable injector was coated with halocarbon wax (Halocarbon Product). The concentration of NO_2 was 1×10^{14} molecules cm^{-3}.

Analytical procedures

Extractions

Sample extractions were realised using pressurized solvent extraction (Dionex, ASE 200) with CH_2Cl_2 as solvent. Extraction procedure was the following: 33 mL cells at 120 °C, 140 bars, 3 cycles of 6 minutes, flush 50 % and purge 120 sec.

PAH analyses

PAHs were analysed by HPLC with Fluorescence detection (HPLC/Fluo), (Dionex P580 / Dionex RF200) equipped with 2 columns connected in series, in order to obtained a better separation (Supelco Supercosil LC-PAH C18 (250 mm × 4.6 mm × 5 µm) and Alltech Alltima C8 (250 mm × 4.6 mm × 5 µm)). Elution gradient (1 mL min^{-1}) was applied as follow: 70/30 (v/v) of a mixture of acetonitrile/water for 30 minutes, followed by a gradient until reached 100 % of acetonitrile hold for 20 minutes. The injection loop was 20 µL and the columns were thermostated at 30 °C (column oven Croco-Cil). Sixteen PAHs were quantified

by external calibration. The limit of detection and quantification were about 20 pg and 6 pg of injected product, respectively.

NPAH and OPAH analyses

Prior to analyses, extracts were purified on solid phase extraction (SPE) (alumina and silica (Upti-clean Aln 500 mg/3 mL, interchim and Upti-clean Si-S 500 mg/3 mL, Interchim)) using a protocol described in a previous publication (Albinet et al., 2006). After purification, extracts were evaporated under argon stream near to dry and dissolved in isooctane.

NPAHs and OPAHs were analysed by GC/MS, using a Perkin-Elmer Clarus 500 coupled with a Perkin-Elmer Turbomass gold in the NICI mode in selective ion monitoring mode (Albinet et al., 2006). The column used was a DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm film thickness, Agilent J&W). Program settings were as follow: gas flow at 1.2 mL min^{-1}, cool splitless injection (40 to 320°C) of 1 µL, and transfer line at 300 °C. The initial oven temperature was 60°C for 2 min, then increasing at 45°C min^{-1} until 150°C for 5 min; and 5°C min^{-1} to 300°C for 7 min. Total run time was 46 min. MS parameters were as follow: electron energy 45 eV; source temperature 150°C; methane was used as the reagent gas for NICI. Monitored ions and deuterated standards were listed in Table S2.

Table S2. Selected ion monitoring conditions for OPAHs and NPAHs

Compounds	Monitored ions (m/z)	Dwell time (s)	Labelled internal standards	Monitored ions (m/z)	Dwell time (s)
		OPAHs			
1-Naphthaldehyde	156	0.08	Anthraquinone-d8	216	0.08
9-Fluorenone	180	0.04	Anthraquinone-d8	216	0.08
9-Phenanthrenecarboxaldehyde	206	0.08	Anthraquinone-d8	216	0.08
9,10-Anthraquinone	208	0.04	Anthraquinone-d8	216	0.08
1,4-Anthraquinone	208	0.04	Anthraquinone-d8	216	0.08
Benzo[a]fluorenone	230	0.04	Anthraquinone-d8	216	0.08
Benzo[b]fluorenone	230	0.04	Anthraquinone-d8	216	0.08
Benzanthrone	230	0.04	Anthraquinone-d8	216	0.08
Benz[a]anthracen-7,12-dione	258	0.08	Anthraquinone-d8	216	0.08
		NPAHs			
1-Nitronaphthalene	173	0.08	1-Nitronaphtalene-d7	180	0.04
2-Nitronaphthalene	173	0.08	1-Nitronaphtalene-d7	180	0.04
2-Nitrofluorene	211	0.08	2-Nitrofluorene-d9	220	0.08
9-Nitroanthracene	223	0.04	2-Nitrofluorene-d9	220	0.08
9-Nitrophenanthrene	223	0.04	2-Nitrofluorene-d9	220	0.08
3-Nitrophenanthrene	223	0.04	2-Nitrofluorene-d9	220	0.08
2+3-Nitrofluoranthene[a]	247	0.08	3-Nitrofluoranthene-d9	256	0.08
1-Nitropyrene	247	0.08	3-Nitrofluoranthene-d9	256	0.08
2-Nitropyrene	247	0.08	3-Nitrofluoranthene-d9	256	0.08
4-Nitropyrene	247	0.08	3-Nitrofluoranthene-d9	256	0.08
1-Nitropyrene-d9	256	0.08	3-Nitrofluoranthene-d9	256	0.08
7-Nitrobenz[a]anthracene	273	0.08	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
6-Nitrochrysene	273	0.08	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
1,3-Dinitropyrene	292	0.04	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
1,6-Dinitropyrene	292	0.04	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
1,8-Dinitropyrene	292	0.04	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
1-Nitrobenzo[a]pyrene	297	0.08	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
3-Nitrobenzo[a]pyrene	297	0.08	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
6-Nitrobenzo[a]pyrene	297	0.08	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08

[a] The separation of these two isomers could not be achieved on the DB-5MS column

Additional figures

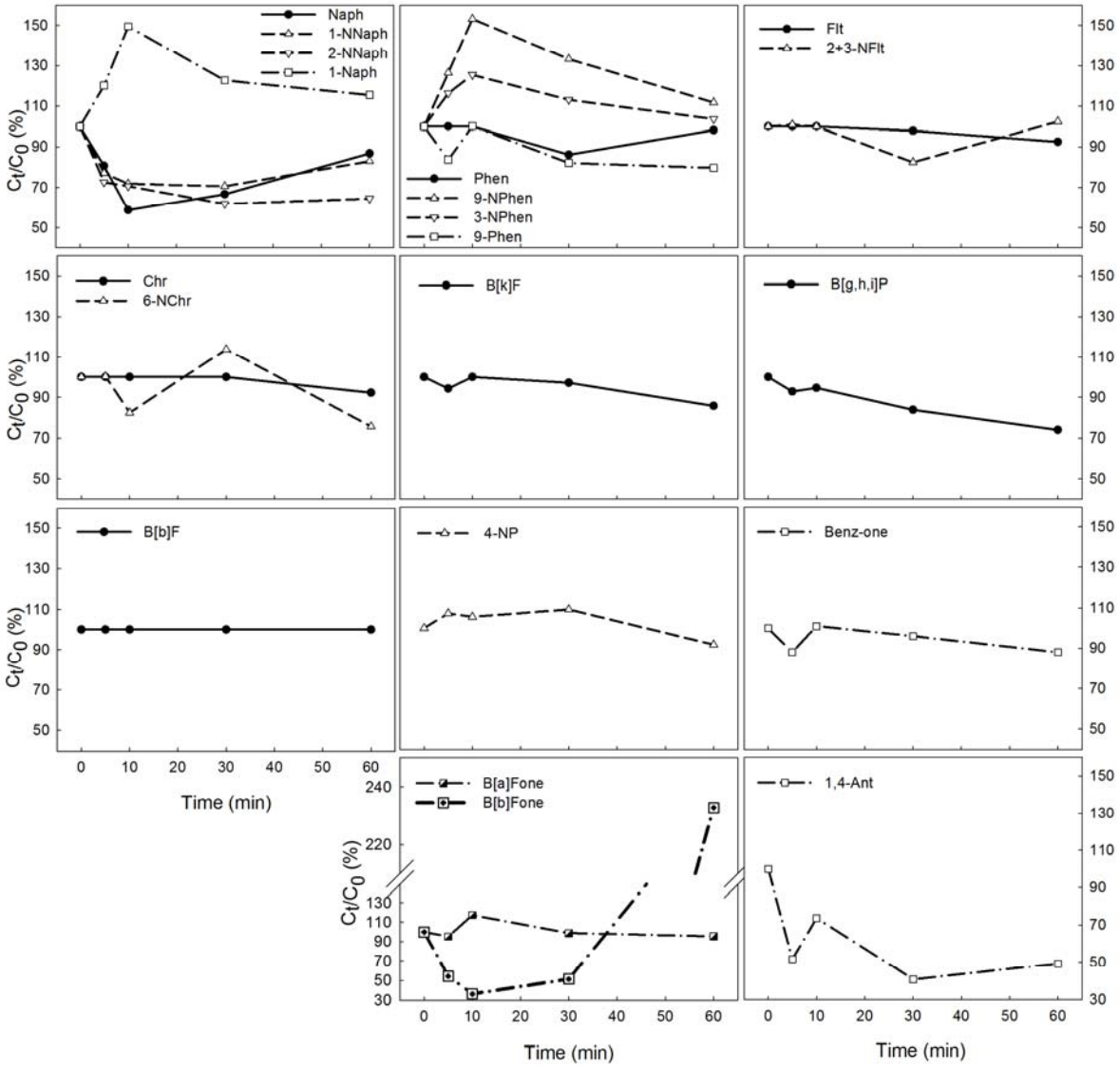


Fig. S1. Exposure of natural aerosol particles to ozone ($[O_3] = 1 \times 10^{14}$ molecules cm^{-3}). Time evolution of normalized PAH, NPAH and OPAH particulate concentrations (median values, n = 3).

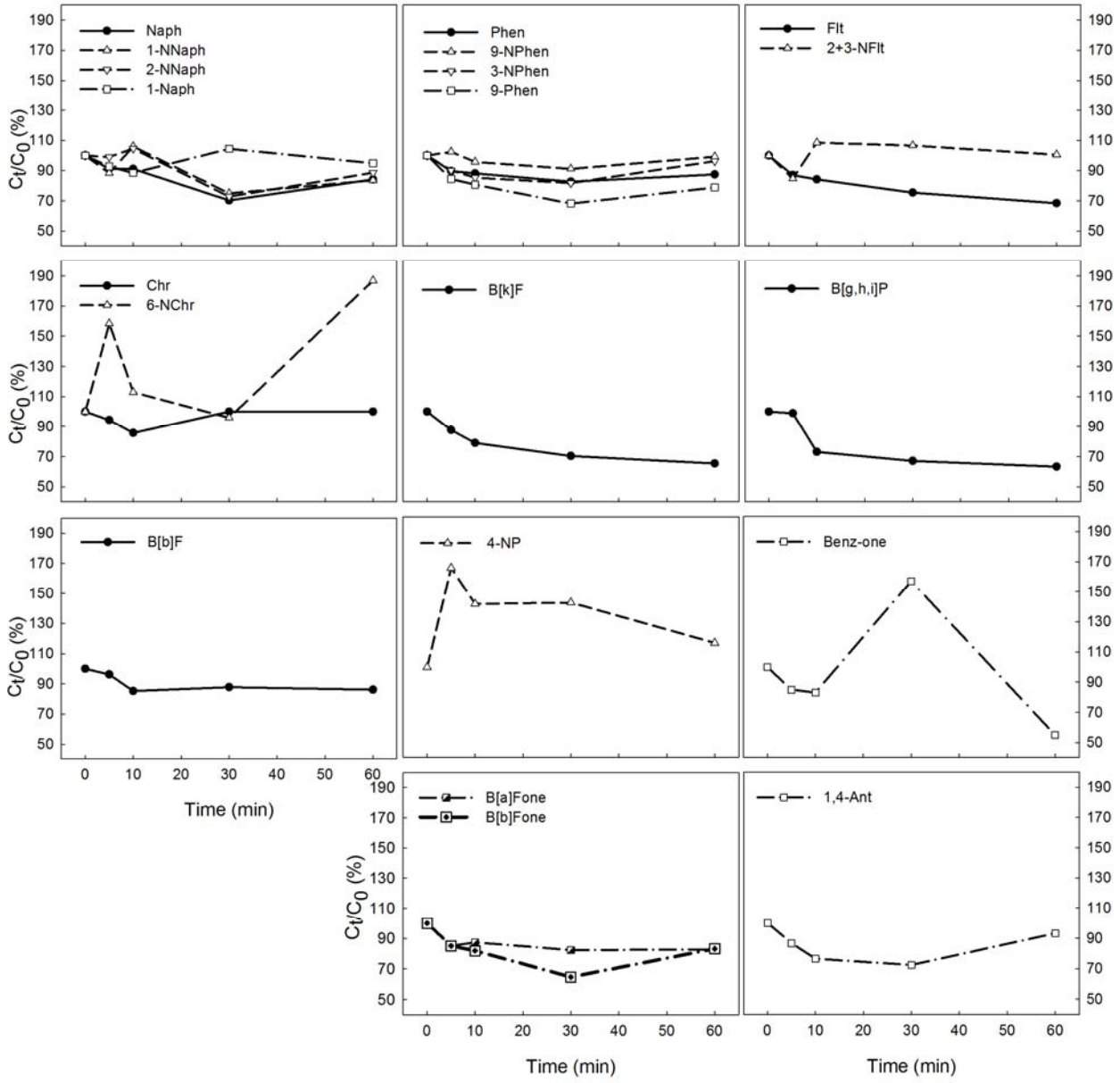


Fig. S2. Exposure of natural aerosol particles to hydroxyl radicals ([OH] = 6×10^{11} molecules cm^{-3}). Time evolution of normalized PAH, NPAH and OPAH particulate concentrations (median values, n = 3).

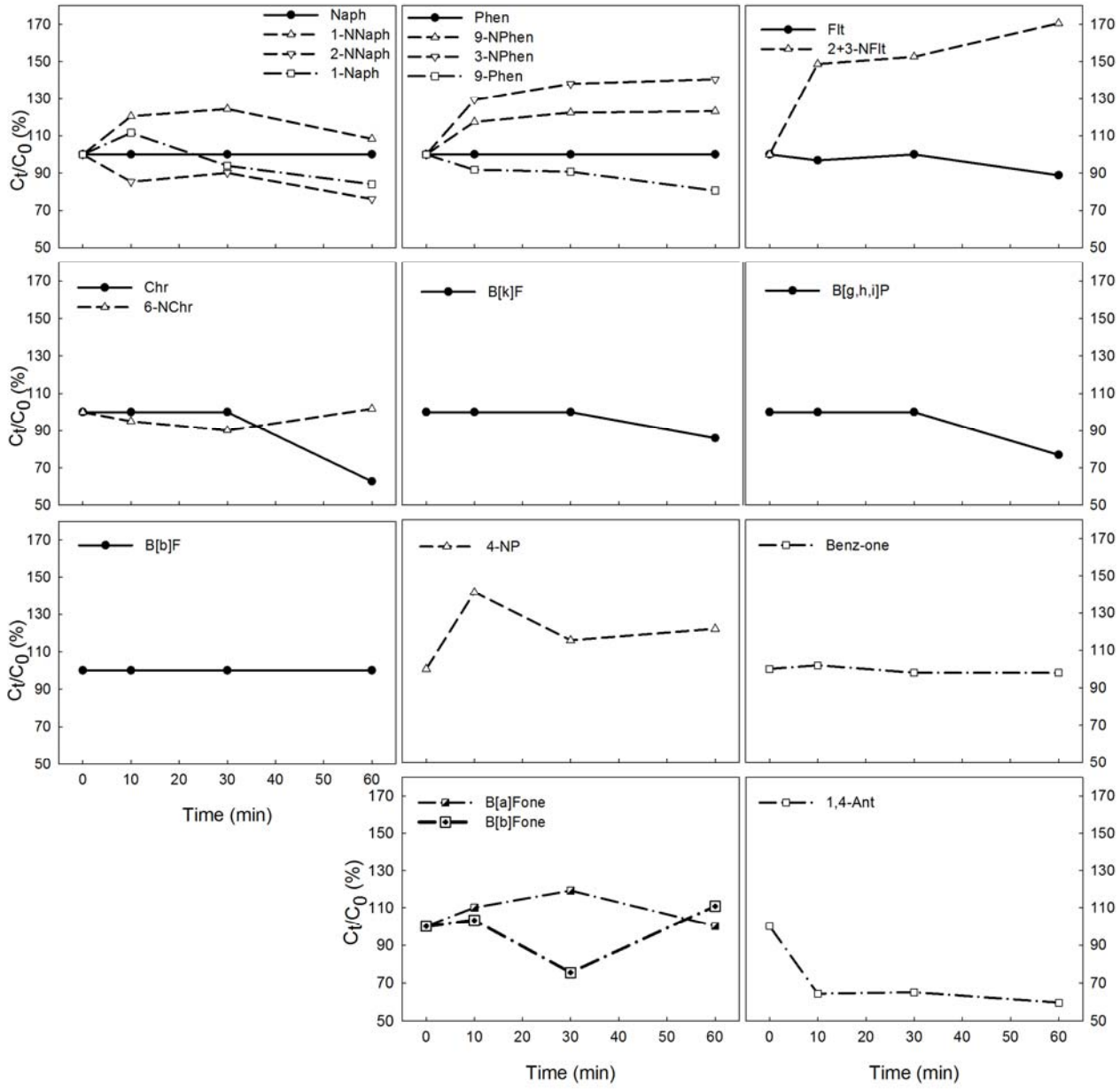


Fig. S3. Exposure of natural aerosol particles to ozone and nitrogen oxide ([O_3], [NO_2] = 1 × 10^{14} molecules cm^{-3}). Time evolution of normalized PAH, NPAH and OPAH particulate concentrations (median values, n = 3).

Concentrations diurnes/nocturnes et sources des HAP, OHAP et NHAP en phase particulaire sur des sites trafic et périurbain dans la région de Paris (France)

Johany Ringuet, Alexandre Albinet, Eva Leoz-Garziandia,

Hélène Budzinski et Eric Villenave

Résumé

Les concentrations particulaires de 17 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), 9 HAP oxygénés (OHAP) et 18 HAP nitrés (NHAP) ont été mesurées sur deux sites de typologies différentes (trafic et périurbains), sur un pas de temps de 12 h, afin d'étudier les différences jour/nuit. Globalement, les niveaux de concentration nocturnes des HAP et de leurs dérivés sont apparus plus importants, sur les deux sites étudiés, à l'exception des NHAP sur le site trafic. Bien que des concentrations 10 fois plus importantes en HAP, OHAP et NHAP aient été mesurées sur le site trafic, les mêmes HAP et OHAP majoritaires ont été observés. A l'inverse, le 1-nitropyrène (largement émis par les émissions de carburant diesel) était le NHAP le plus concentré sur le site trafic, alors que le 2+3-nitrofluoranthène (composé secondaire) est apparu être le NHAP le plus abondant sur le site périurbain. L'étude du ratio 2-nitrofluoranthène/1-nitropyrène (2-NFlt/1-NP) a également montré une formation locale importante d'espèces secondaires sur le site périurbain, principalement la nuit. De plus, l'analyse d'évènements particuliers a permis de mettre en évidence une différence de solubilisation importante entre les HAP et NHAP les plus lourds ($PM \geq 273$ g mol^{-1}) vis-à-vis des plus légers ($PM \leq 228$ g mol^{-1}), lors de fortes précipitations, contrairement aux OHAP dont les proportions sont restées inchangées. Par ailleurs, l'étude des corrélations entre les différents composés ciblés vis-à-vis d'autres polluants a démontré l'émission majoritaire des OHAP par la source véhiculaire, sur le site trafic, alors que certains HAP et NHAP sont supposés également émis par une source additionnelle (resuspension des particules). Par ailleurs, bien que la formation de NHAP ait été mise en évidence sur le site périurbain, lors de fortes concentrations en NO_2 et O_3, les origines primaires et secondaires des OHAP et NHAP apparaissent fortement dépendante de la typologie du site et des conditions de prélèvement. Enfin, des prélèvements sur des pas de temps plus courts s'avèrent nécessaires afin de prendre en considération les variations de l'activité humaine et météorologique.

Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France)

Johany Ringuet [a,b,c], Alexandre Albinet [a*], Eva Leoz-Garziandia[a], Hélène Budzinski [b,c] and Eric Villenave [b,c]

[a] Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), Parc technologique Alata BP2, 60550 Verneuil en Halatte, France

[b] Univ. Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

[c] CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

[*] corresponding author: alexandre.albinet@gmail.com

Submitted for publication to Science of the Total Environment

Abstract

Particulate concentrations of polycyclic aromatic compounds (PACs) including, 17 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 9 oxygenated PAHs (OPAHs) and 18 nitrated PAHs (NPAHs) were determined at traffic and suburban sites located in the region of Paris. A 12 h sampling basis time resolution was applied in order to study their diurnal and nocturnal variations. Observed concentrations were about 10 times higher at the traffic site for all compounds and were higher during the night-time for both sites (except for NPAHs at the

traffic site). No significant differences in PAH and OPAH profiles were observed at both sites whereas, for NPAHs, 1-nitropyrene (diesel source) was the most abundant at the traffic site and 2+3-nitrofluoranthene (secondary formed by gas-phase reaction) was predominant at the suburban site. The study of the specific ratio 2-nitrofluoranthene/1-nitropyrene (2-NFlt/1-NP) showed a local formation of NPAHs in gaseous phase at the suburban site notably during the night. A detailed analysis showed that atmospheric humidity and rainfalls modified differently PAH and NPAH profiles, in comparison to OPAH. A difference of scale variability of water solubility between, light (MW $\leq$ 228 g mol^{-1}) and heavy compounds (MW $\geq$ 273 g mol^{-1}), could explain these observations. The specific study of the relationships between PACs and other measured pollutants highlighted that particle resuspension could constitute a significant source of PM on the traffic site. Even if NPAH formation seemed clearly evident at the suburban site during periods characterised by high O_3 and NO_2 concentration levels, results showed also that the primary and/or secondary origins of OPAHs and NPAHs were strongly dependent on the sampling site and on sampling conditions. Finally, we conclude that higher time sampling resolutions would be helpful to investigate the atmospheric chemistry and behaviours of PACs in correlation with the local meteorological variations and the daily cycle of human activities.

Keywords: PAH; Nitro-PAH, Oxy-PAH; Origin; Uncertainty of measurement, Aerosol.

1. Introduction and objectives

Organic compounds constitute a substantial fraction of atmospheric particulate matter (20-90% in mass) (Kanakidou et al., 2005). Among them, polycyclic aromatic compounds (PACs) have been widely studied due to their potential carcinogenic and/or mutagenic properties (IARC, 2010). Their distribution and fate in the atmosphere have been the topic of numerous studies concerning a wide range of spatiotemporal scales and relevant sources. Most studies focused on the occurrence of non-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (e.g. Marchand et al., 2004; Schauer et al., 2003; Tsapakis and Stephanou, 2005 and references therein). PAH derivatives, namely oxygenated and nitrated PAHs (OPAHs and NPAHs) had significantly been less addressed (e.g. Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008; Andreou and Rapsomanikis, 2009; Ciccioli et al., 1996; Feilberg and Nielsen, 2001; Marino et al., 2000; Schnelle-Kreis et al., 2001) while they seem more toxic than their parent compounds (Durant et al., 1996; Durant et al., 1998; Lundstedt et al., 2007).

In the atmosphere, PAHs are mostly emitted by incomplete combustions of organic matter (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000) whereas OPAHs and NPAHs are both, emitted primarily by combustion sources and formed in the atmosphere by photooxidation processes of parent PAHs with atmospheric oxidants (e.g. O_3, NO_x, and OH radicals) (Albinet et al., 2007; Arey et al., 1986; Atkinson, 1990; Pitts Jr et al., 1978; Vione et al., 2004; Zhang et al., 2011 and references therein).

In field studies, a time resolution of PAC measurements higher than 1/24 h was rarely achieved and very few studies focused on the diurnal/nocturnal occurrences of PAH derivatives (Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008; Hayakawa et al., 1999; Lammel et al., 2010; Reisen and Arey, 2005; Wang et al., 2007). In this work, day- and night-time concentrations of PAHs, OPAHs and NPAHs were determined at traffic and suburban sites from the region of Paris (France). Sampling locations and periods were chosen depending on

the potential extent of primary emissions (traffic site) or photo-oxidant conditions and formation of secondary compounds (suburban site in summer season).

Results obtained are discussed according to the particulate atmospheric concentrations of PAHs and PAH derivatives on a 12 h basis time resolution. Their time evolution and relationship with meteorological parameters (temperature, wind direction) and other measured pollutants (O_3, NO, NO_2, CO and PM_{10}) were also investigated.

2. Experimental section

2.1. Sampling sites

Ambient aerosol particles were collected during two sampling campaigns performed in summer 2009 and 2010.

The suburban site was located in Palaiseau (20 km in SW direction from Paris, 48°2'N, 2°14'E). Samplings were carried out from 06/30 to 07/31/2009 as part of the MEGAPOLI research program (Megacities Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLlution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation) (http://megapoli.dmi.dk). The site was located away from any direct emission source and was under the influence of the plume of Paris when winds were NE oriented. Due to bad weather conditions (rainfalls) or low concentration levels (close to the limit of quantification) during the period from 07/03 to the 07/24, only results from 06/30 to 07/02 (period A) and from 07/25 to 07/31 (period B) are presented and studied here. No precipitation occurred during the studied periods. Period A was sunny and warm (average T° = 28 °C) with low winds (≈ 1 m s^{-1}, major direction SSE) whereas, weather during period B (07/25 to 07/31) was variable, with clouds and bright intervals, and colder (average T ° = 18 °C) with faster winds (≈ 3 m s^{-1}, major wind direction SO, 30 % of the time).

The second sampling campaign was performed from 09/06 to 09/13/2010 at a traffic site

in Paris (Airparif's air quality network station "Porte d'Auteuil", 48°51'N, 2°15'E). The instrumented station was located 2 meters away from the heavily trafficked Paris ring road (> 220 000 vehicles/day, 75 % diesel passenger cars; www.airparif.fr). Traffic could be considered as the major source of particulate and gaseous compounds. The first part of the field campaign (from 09/06 to 09/08) was cloudy with rainfall episodes then, the weather was sunny until the end of the sampling period (09/10 to 09/13).

2.2. Sampling methods

PM_{10} were collected using a high volume sampler (Digitel DA80, 30 m^3 h^{-1}) on quartz fibre filter (Whatman QMA, Ø 150 mm) previously burnt for 2 h at 500 °C. Sampling duration was 12 h (starting at 7:00 local time) in order to differentiate day-time and night-time periods. After collection, filters were wrapped in aluminium foil, sealed in polyethylene bags and stored at -22 °C until analysis.

Inorganic trace gases (O_3, NO_x, CO) were measured by in situ ambient gas analysers (Thermo Scientific) i.e. ozone with a UV absorption method, NO_x by chemiluminescence, CO by infra-red, according to the European standardised methods (NF EN 14625, 14211 and 14626, respectively). PM_{10} were measured using TEOM-FDMS (Thermo Scientific), equivalent to the European standardised method (NF EN 12341). Meteorological parameters (air temperature, humidity, wind direction and velocity) were measured at all sites.

2.3. Analytical procedures

The adopted reagents, their degrees of purity, and the supplier data are reported in Appendix A. Detailed analytical procedures are also described.

Briefly, filter samples were extracted by pressurized solvent extraction (PLE) using CH_2Cl_2 as solvent. 1-Nitropyrene-d9 was added prior to extraction as surrogate standard for

NPAH and OPAH analyses. Extracts were divided into two parts by weighing, then evaporated under a nitrogen stream near to dryness and dissolved in CH_2Cl_2 or ACN, for OPAH/NPAH and PAH analyses, respectively. Analyses of PAHs were performed by HPLC/Fluorescence detection. NPAHs and OPAHs were analyzed by GC/NICI-MS, after a liquid/solid purification step of the extracts. Entire analytical procedures used were previously described elsewhere (Albinet et al., 2006; Albinet et al., 2008) and are briefly detailed in Appendix A. Overall 17 PAHs, 18 NPAHs and 9 OPAHs were quantified using this procedure (Table 1).

2.4. Quality assurance

Every other year, INERIS is involved in a national PAH analytical inter-comparison exercise (analysis of standard solution, aerosol extract, standard reference material (SRM) and ambient particulate sample). Last exercise (Leoz-Garziandia et al., 2010), showed PAH recovery rates in the range 95 % - 107 % and uncertainties about 15 %. NPAH and OPAH analytical procedure was validated by the analysis of the NIST SRM 1649a (urban dust). Recovery rates were in the range 5 % - 84 %. The repeatability of the entire analytical procedure was about 15 % in average (Albinet et al., 2006). In order to evaluate possible contaminations, analytical blanks were performed at each step of the analytical procedure (extraction, purification and analyse) and for each analysis sequence (n = 5). Field blanks (i.e. exposed filters without any air filtration) were done every other day at each site (n = 12). Airborne concentrations were then corrected from the highest blank value obtained. Uncertainties of measurement were evaluated by the GUM approach (Guide to the expression of Uncertainty in Measurement) (Macé et al., 2010) and fall in the range 51 to 308 %, with about 90 % due to the analytical procedure. Note that, the fact that certified concentration values do not exist for all the studied compounds increases artificially the global uncertainty

(see Appendix A). By neglecting this parameter, the uncertainties fall in the range 22 to 140 %. By comparison, total uncertainty of measurement of B[a]P is about 40 % (Macé et al., 2010) (< 50 % in agreement with European standardised method NF EN 15549). Details and results of the calculations are reported in Appendix A and Table A3. To our knowledge, this constitutes the first report of uncertainties of measurement of OPAH or NPAH ambient air concentrations.

3. Results and discussion

3.1. Comparison of both sampling sites

Table 1 presents average day-time and night-time PAC concentrations measured at both sites. Corresponding average temperature, PM_{10}, O_3, NO_2, NO and CO concentrations are also reported (when available).

Table 1. Day-time and night-time average temperatures, CO, NO, NO_2, O_3 and PM_{10} concentrations, PAH, OPAH and NPAH particulate concentrations at the traffic (n = 6 days, 7 nights) and suburban sites (n = 9 days, 7 nights).

	MW	**Traffic site**		**Suburban site**	
	(g mol^{-1})	**Day**	**Night**	**Day**	**Night**
Temperature (°C)	-	20 (2) [a]	18 (2)	22 (4)	18 (3)
PM_{10} (µg m^{-3})	-	40 (8)	39 (12)	14 (5)	15 (6)
O_3 (µg m^{-3})	-	< LOQ [b]	< LOQ [b]	87 (50)	62 (22)
NO_2 (µg m^{-3})	-	115 (22)	110 (20)	12 (10)	11 (8)
NO (µg m^{-3})	-	148 (54)	163 (48)	3 (2)	1 (1)
CO (µg m^{-3})	-	697 (214)	588 (245)	0.2 (0.1)	0.2 (0.1)
			PAHs (ng m^{-3})		
Naphthalene	128	0.13 (0.06)	0.17 (0.10)	0.02 (0.01)	0.01 (0.01)
Acenaphthene	154	nd [c]	nd [c]	nd [c]	nd [c]
Fluorene	166	0.04 (0.02)	0.04 (0.03)	0.00 (0.01)	0.00 (0.01)
Phenanthrene	178	0.65 (0.33)	0.72 (0.33)	0.06 (0.05)	0.07 (0.05)
Anthracene	178	0.10 (0.05)	0.10 (0.05)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Fluoranthene	202	1.36 (0.66)	1.29 (0.54)	0.13 (0.13)	0.17 (0.11)
Pyrene	202	2.24 (1.10)	2.04 (0.90)	0.07 (0.06)	0.07 (0.05)

Benzo[a]anthracene	228	0.55 (0.20)	0.49 (0.25)	0.02 (0.01)	0.02 (0.02)
Chrysene	228	0.30 (0.07)	0.37 (0.15)	0.03 (0.02)	0.03 (0.03)
Benzo[j]fluoranthene	252	/ [d]	/ [d]	0.01 (0.02)	0.02 (0.04)
Benzo[e]pyrene	252	0.59 (0.18)	0.76 (0.35)	0.05 (0.04)	0.05 (0.08)
Benzo[b]fluoranthene	252	0.21 (0.06)	0.29 (0.14)	0.05 (0.03)	0.05 (0.05)
Benzo[k]fluoranthene	252	0.08 (0.01)	0.11 (0.05)	0.02 (0.01)	0.02 (0.02)
Benzo[a]pyrene	252	0.14 (0.03)	0.19 (0.11)	0.02 (0.01)	0.03 (0.04)
Dibenzo[a,h]anthracene	278	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)	0.01 (0.00)	0.00 (0.00)
Benzo[g,h,i]perylene	276	0.21 (0.03)	0.30 (0.14)	0.04 (0.03)	0.04 (0.04)
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	288	0.10 (0.01)	0.16 (0.09)	0.04 (0.03)	0.04 (0.03)
Σ PAHs	**-**	**6.71 (2.75)**	**7.05 (2.83)**	**0.53 (0.36)**	**0.61 (0.36)**
		OPAHs (pg m^{-3})			
1-Naphthaldehyde	156	5.6 (1.7)	4.9 (3.3)	0.3 (0.4)	0.3 (0.4)
9-Fluorenone	180	70.8 (31.2)	75.8 (30.2)	5.0 (5.3)	23.8 (29.0)
9-Phenanthrenecarboxaldehyde	206	222.3 (64.6)	193.9 (77.0)	2.6 (1.8)	3.1 (2.0)
9,10-Anthraquinone	208	658.2 (125.1)	661.3 (246.3)	57.3 (69.1)	149.4 (177.8)
1,4-Anthraquinone	208	91.2 (40.2)	148.4 (72.8)	nd [c]	nd [c]
Benzo[a]fluorenone	230	164.7 (34.6)	168.1 (64.5)	21.2 (21.1)	20.9 (15.4)
Benzo[b]fluorenone	230	146.7 (43.4)	155.2 (83.2)	4.8 (6.2)	5.9 (8.0)
Benzanthrone	230	50.0 (31.3)	44.1 (53.0)	5.6 (5.5)	5.3 (4.2)
Benz[a]anthracene-7,12-dione	258	37.2 (7.5)	52.0 (28.8)	16.4 (18.5)	15.0 (12.0)
Σ OPAHs	**-**	**1446.6 (315.0)**	**1503.8 (546.2)**	**113.2 (82.1)**	**223.9 (217.6)**
		NPAHs (pg m^{-3})			
1-Nitronaphthalene	173	5.6 (2.4)	6.4 (3.7)	0.2 (0.2)	0.2 (0.2)
2-Nitronaphthalene	173	3.1 (1.6)	3.1 (2.4)	0.0 (0.1)	0.0 0.0)
2-Nitrofluorene	211	0.5 (0.7)	0.2 (0.4)	nd [c]	nd [c]
9-Nitroanthracene	223	27.7 (15.2)	30.4 (21.6)	1.6 (1.8)	13.3 (10.6)
9-Nitrophenanthrene	223	5.5 (3.7)	4.4 (3.4)	0.1 (0.2)	0.0 (0.1)
3-Nitrophenanthrene	223	8.5 (3.5)	7.2 (3.3)	1.0 (1.2)	0.7 (0.5)
2+3-Nitrofluoranthene	247	12.8 (9.3)	18.4 (12.5)	16.8 (25.7)	15.9 (25.1)
1-Nitropyrene	247	80.3 (61.6)	66.0 (39.0)	2.9 (3.1)	1.6 (1.2)
2-Nitropyrene	247	8.3 (2.6)	7.5 (3.8)	0.7 (1.4)	1.4 (2.0)
4-Nitropyrene	247	3.2 (1.2)	2.6 (1.3)	0.1 (0.3)	0.0 (0.0)
7-Nitrobenz[a]anthracene	273	5.0 (2.5)	6.7 (4.3)	0.4 (0.8)	0.8 (1.0)
6-Nitrochrysene	273	0.4 (0.3)	0.2 (0.2)	nd [c]	nd [c]
1,3-Dinitropyrene	292	0.9 (0.4)	1.5 (0.7)	0.1 (0.2)	0.1 (0.2)
1,6-Dinitropyrene	292	0.0 (0.0)	0.2 (0.5)	nd [c]	nd [c]
1,8-Dinitropyrene	292	1.6 (0.8)	1.9 (1.3)	0.5 (0.8)	0.8 (1.4)
1-Nitrobenzo[a]pyrene	297	0.1 (0.1)	0.2 (0.2)	nd [c]	nd [c]
3-Nitrobenzo[a]pyrene	297	0.2 (0.2)	0.4 (0.6)	nd [c]	nd [c]
6-Nitrobenzo[a]pyrene	297	11.7 (14.1)	8.4 (4.3)	1.0 (1.8)	0.3 (0.4)
Σ NAPHs	**-**	**175.4 (68.9)**	**165.8 (52.8)**	**25.4 (33.1)**	**35.3 (33.5)**

[a] Mean value (standard deviation over the sampling period) ; [b] LOQ = 2 µg m^{-3}; [c] not detected; [d] not determined

Average temperature and thermal amplitude (day/night) were similar during both sampling campaigns (i.e. 19 ± 2 °C). CO, NO, NO_2 and PM_{10} concentration levels were

largely higher at the traffic site (3 to 3500 times) than at the suburban site. O_3 concentration levels were under quantification limit at the traffic site while moderate concentrations (75 µg m^{-3}) were observed at the suburban site. Concentrations observed at the traffic site for NO_x and PM_{10} were close to the European air quality standards (European Official Journal, 2008). No significant differences were observed between night-time and day-time pollutant concentrations except for O_3 (suburban site) and CO (traffic site), with higher concentration levels during the day in connection with the photochemical activity (O_3) and the traffic volume (CO). All these results were in total agreement with the typologies of both instrumented sites.

Overall, particulate PAH concentrations were about ten times higher at the traffic than the suburban site (Σ PAHs: 6.9 vs 0.6 ng m^{-3}). Additionally, concentrations were slightly higher during the night, except for benzo[a]anthracene, fluoranthene and pyrene at the traffic site. These last two ones were the most abundant PAHs and accounted for about 50 % and 38 % of the total PAH concentration at the traffic and the suburban sites, respectively (Fig. 1 and 2). Results obtained were in good agreement with previous studies for similar sites and sampling seasons (Albinet et al., 2004; Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008; Di Filippo et al., 2009; Kawanaka et al., 2004; Kawanaka et al., 2009; Liu et al., 2006; Marchand et al., 2004; Schnelle-Kreis et al., 2001).

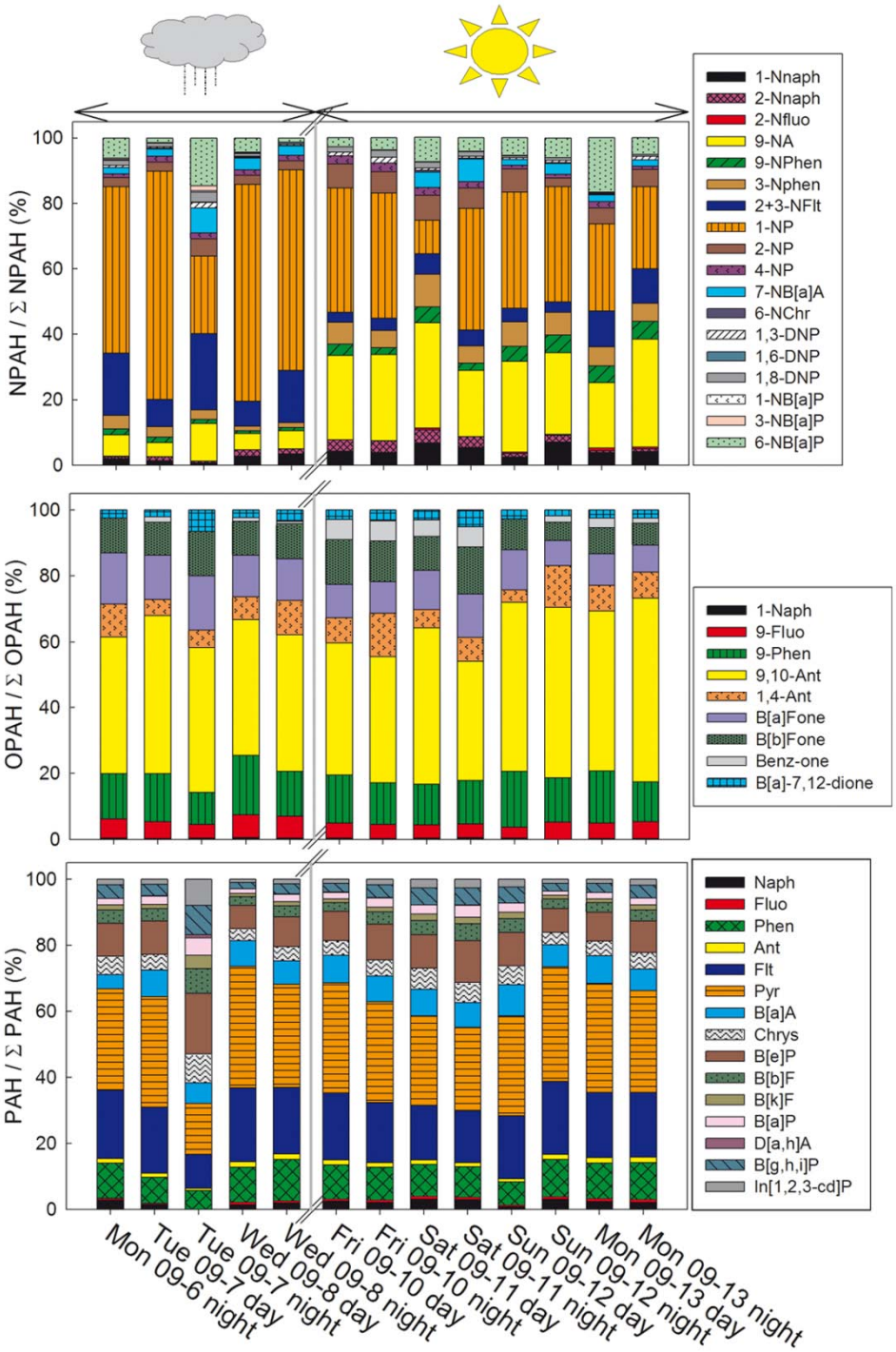


Fig. 1. Temporal evolution of PAH, OPAH and NPAH profiles at the traffic site.

As observed for PAHs, the total particulate-bound OPAH concentrations were largely higher (9 times) at the traffic site (1475 pg m^{-3}) than at the suburban site (169 pg m^{-3}). These

results were in good agreement with those reported by previous authors (Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008; Kojima et al., 2010; Liu et al., 2006; Schnelle-Kreis et al., 2001). The major OPAH was 9,10-anthraquinone, accounting for about 45 % to 61 % of the total OPAH concentrations at the traffic and suburban sites, respectively (Fig. 1 and 2). The major difference between both sampling sites was observed for 9-phenanthrenecarboxaldehyde which was 70 times more concentrated at the traffic site, suggesting a primary origin of this compound. Nevertheless, some adsorption phenomenon on the sampling filter of this mainly gaseous compound (Albinet et al., 2008) could not be excluded. On the opposite, benz[a]anthracene-7,12-dione concentrations were only 3 times higher at the traffic than at the suburban site. The low concentration ratios observed for these compounds between both sampling sites indicated their possible secondary formation in the atmosphere. This result was in total agreement with the large formation rates of benz[a]anthracene-7,12-dione observed during the ozonation of natural aerosol particles recently reported (Ringuet et al., 2012). Note also that, 1,4-anthraquinone was the only OPAH present in large amount at the traffic site and not detected at the suburban site. This compound seemed to have a single primary origin. This observation was in good agreement with results from reactivity studies of anthracene with ozone, where only 9,10-anthraquinone and anthrone accounted for the main compounds formed (Perraudin et al., 2007). Night/day differences were only significant for 1,4-anthraquinone and benz[a]anthracene-7,12-dione at the traffic site and for 9-fluorenone and 9,10-anthraquinone at the suburban site, with higher average concentration levels during the night. Differences of specific OPAH reactivity (formation and/or degradation) with the main nocturnal or diurnal oxidants and the absence of photolysis during the night could explain these results.

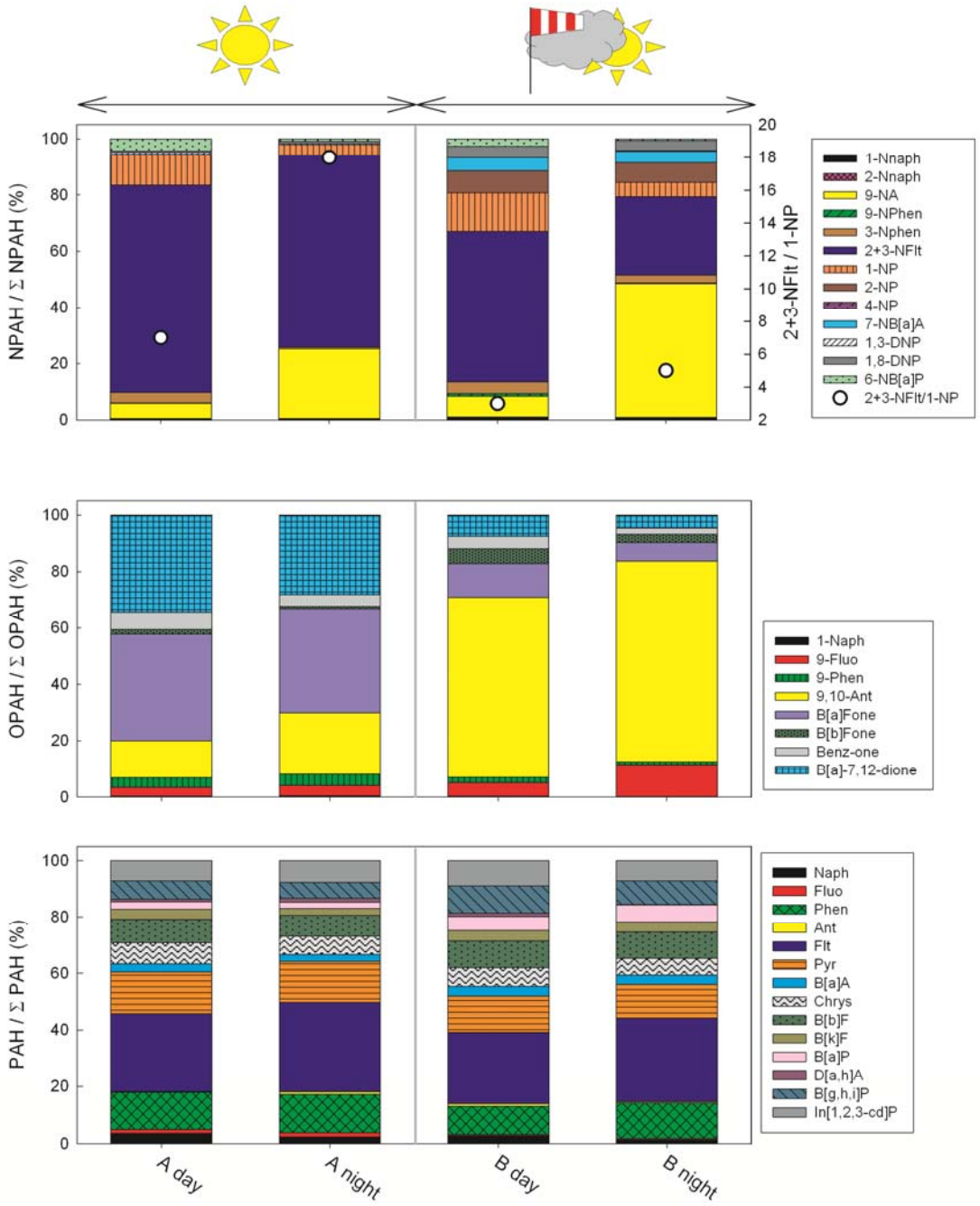


Fig. 2. PAH, OPAH and NPAH profiles, 2+3-nitrofluoranthene/1-nitropyrene ratios (2+3-NFlt/1-NP) ratios for both meteorological periods at the suburban site (A: 06/30 to 07/02 and B: 07/25 - 31).

The difference of concentration levels between both sampling sites for NPAHs was lower compared to OPAHs and PAHs. In average, NPAH concentration levels were 6 times higher

at the traffic site with a total NPAH concentration of about 170 pg m^{-3} (Table 1). Concentration levels were similar with those obtained for similar sites and seasons as reported in previous studies (Albinet et al., 2008; Bamford and Baker, 2003; Di Filippo et al., 2009; Kawanaka et al., 2008). At the traffic site, 1-nitropyrene was the predominant NPAH and accounted for about 43 % of Σ NPAHs. At the suburban site, 2+3-nitrofluoranthene was the major NPAH, accounting for 54 % of the total NPAH concentration, whereas 1-nitropyrene represented only 8 % of Σ NAPHs (Fig. 1 and 2). 2+3-Nitrofluoranthene concentration levels were of the same order of magnitude at both sites, whereas 1-nitropyrene was 30 times more abundant at the traffic site. Such distributions were consistent with the sampling site typologies. 9-Nitroanthracene was observed in large amount at both sites (10-50 %). This result was in good agreement with previous studies (Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008; Bamford and Baker, 2003) where 9-nitroanthracene was described as potentially emitted by both, primary and secondary processes. At the suburban site, only 9-nitroanthracene, 2-nitropyrene and 7-nitrobenz[a]anthracene were significantly more abundant during the night-time, while 1-nitropyrene, 4-nitropyrene and 6-nitrobenzo[a]pyrene concentration levels were higher during the day-time. Differences of NPAH reactivity could explain these observations. For example, 9-nitroanthracene was reported as highly photolysable (Cvrckova and Ciganek, 2005; Feilberg and Nielsen, 2000) and 1-nitropyrene and 6-nitrobenzo[a]pyrene were reported as mainly formed by heterogeneous reaction processes of their parent PAHs with day-time oxidants such as OH or O_3 (Cazaunau et al., 2010; Miet et al., 2009a; Miet et al., 2009b). At the traffic site, 1-nitropyrene and 6-nitrobenzo[a]pyrene were largely more abundant during the day-time in connection with the higher traffic volume during the day (Ruellan and Cachier, 2001).

The concentration ratio 2-nitrofluoranthene/1-nitropyrene (2-NFlt/1-NP) is traditionally used in order to estimate the gas phase formation vs. the primary emissions of NPAHs in

ambient air (Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008; Bamford and Baker, 2003; Hien et al., 2007; Marino et al., 2000 and references therein). 1-Nitropyrene is known as largely emitted by diesel powered engines (Nielsen, 1984; Paputa-Peck et al., 1983). The secondary formation of 1-nitropyrene by heterogeneous reactivity processes of pyrene with atmospheric oxidants was also reported (Miet et al., 2009b; Ringuet et al., 2012; Wang et al., 1999; Zhang et al., 2011) but could be considered as minor compared to its primary origin. 2-Nitrofluoranthene is formed in the atmosphere by gas phase reaction with NO_2, initiated by OH during the day and NO_3 during the night, and was never observed as directly emitted by combustion processes (Arey et al., 1986; Atkinson et al., 1987). Assuming similar photolysis rates for both NPAHs (Fan et al., 1996), a ratio value of 2-NFlt/1-NP greater than 5 indicates the importance of secondary formation of NPAHs by gas phase reaction. In our case, the separation of both isomers of nitrofluoranthene (2- and 3-) could not be achieved on the DB-5MS column used. However, previous studies showed that 3-nitrofluoranthene was largely less abundant in ambient air than 2-nitrofluoranthene (Bamford and Baker, 2003; Feilberg and Nielsen, 2000) and allow the use of this ratio with some precautions. Fig. 3 shows the 2+3-NFlt/1-NP ratio values observed at both sites during the night-time and the day-time. Ratio values were largely higher for the suburban site (5.3, on average) than those observed at the traffic site (≈ 0.3). This result showed that NPAHs were only primary emitted at the traffic site whereas a large part of NPAHs at the suburban site had a secondary origin. Additionally, 2+3-NFlt/1NP ratios were significantly higher during the night-time than during the day-time (7.3 and 3.9 on average, respectively), showing that the secondary formation of NPAHs at the suburban site was drove by night-time oxidant chemistry including NO_3 radical. If numerous studies showed that OH-initiated reaction was the major pathway of gaseous NPAH formation in the atmosphere (e.g. Albinet et al., 2008; Feilberg et al., 2001) results obtained here were in agreement with the study of Bamford and Baker (2003) who showed that NO_3 initiated

reaction could be a significant pathway for NPAH formation in summer season. A detailed analysis of the 2+3-NFlt/1NP ratios showed that the highest values were obtained when wind speeds were the lowest and without privileged direction indicating that NPAHs were locally formed.

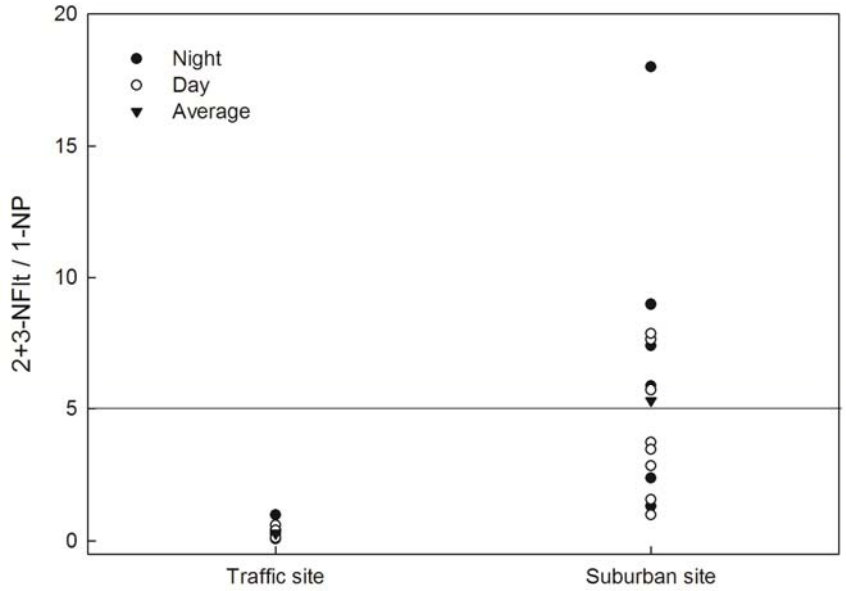


Fig. 3. Night and day 2+3-nitrofluoranthene/1-nitropyrene ratios (2+3-NFlt/1-NP) at traffic and suburban sites.

3.2. Temporal evolution of PAC concentrations and profiles

3.2.1. Traffic site

Fig. 4 shows the temporal evolution of PAC, NO, NO_2 and PM_{10} concentrations at the traffic site. Interestingly, week and weekend (including Friday 09/10) had different behaviours on their night-time and day-time variations. During the week (09/6-8 and 13) higher PAC, NO, NO_2 and PM_{10} concentrations were observed during day-time, whereas, they were lower for weekend days. In the same time, respective ratios of PAC concentrations (80 % of PAH, 15 % of OPAH and 5 % of NPAH) remained almost constants for all the

sampling period except the Saturday 09/11 day, where OPAHs accounted about 25 % of total PAC concentrations (Fig. A1). No hypothesis was able to explain the observed differences between week and weekend (traffic volume, meteorology...).

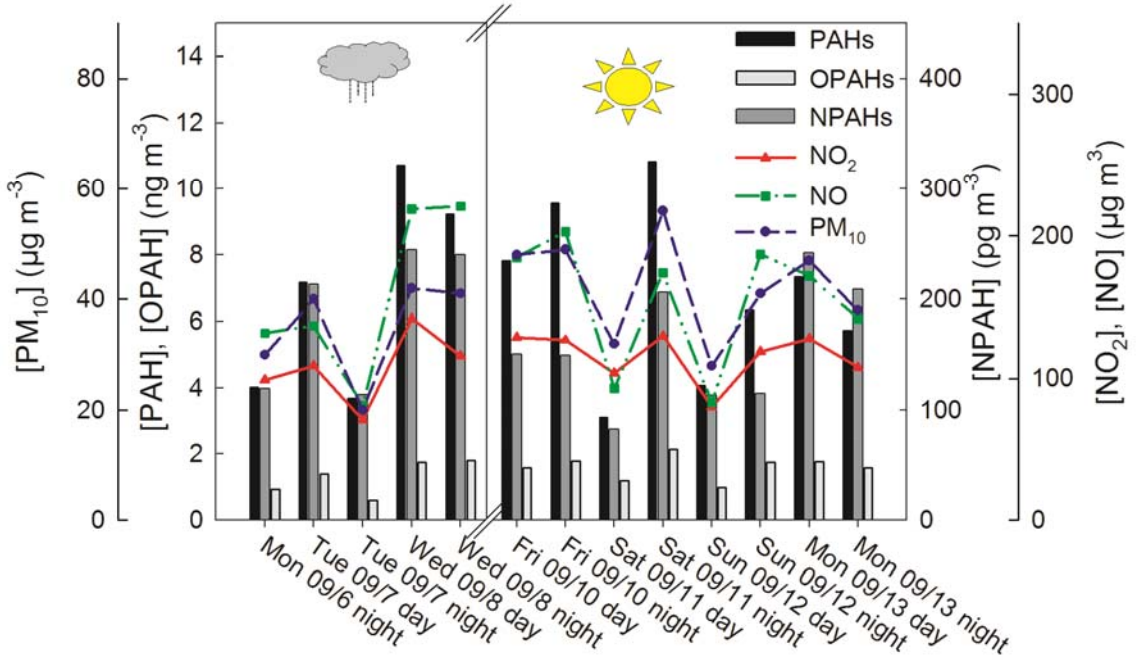


Fig. 4. Temporal evolution of particulate PAH, OPAH and NPAH concentrations together with NO_2, NO and PM_{10} concentrations at the traffic site.

PAC time evolution profiles (PAC_i/Σ PAC) are presented on Fig. 1. OPAH and PAH profiles were quite constants during all the field campaign (except the 09/7 night for PAHs) while, NPAH time evolution profiles could be divided in two periods according to the meteorological conditions. Except the 09/7 night, the cloudy period was largely dominated by 1-nitropyrene (54 %), whereas during the sunny period (except 09/11 day), both 1-nitropyrene (31 %) and 9-nitroanthracene (26 %) were the most abundant NPAHs. Only a lower traffic volume and a difference of traffic nature on Saturdays (Ruellan and Cachier, 2001) could explain the differences observed on Saturday 09/11 as well on PAC and NO concentrations

(Fig. 4) as on NPAH profiles (Fig. 1).

A detailed analysis of the Tuesday 09/7 night showed that, the contributions of the heaviest PAHs and NPAHs (PAHs: HWPAHs, MW ≥ 252 g mol^{-1}, number of aromatic rings ≥ 5; NPAHs ≥ 273 g mol^{-1}) were significantly higher whereas the contributions of OPAHs did not change. This night was characterised by strong rainfall events and a 100 % atmospheric relative humidity. Differences of water solubility could explain the observed results. Water solubility of PAHs and NPAHs is 1000 to 10 000 times higher for the lighter compounds (e.g. naphthalene: 31 mg L^{-1} vs. benzo[a]pyrene : 0.0038 mg L^{-1}; 1-nitronaphthalene: 9.2 mg L^{-1} vs. 1-nitropyrene: 0.012 mg L^{-1} at 25 °C) (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000; Gang and Xiaobai, 1992). The scale variability of OPAH solubility is narrower (1 to 100) (9-fluorenone: 25 mg L^{-1}; vs. benz[a]anthracene-7,12-dione: 0.29 mg L^{-1}, at 25 °C) (Walgraeve et al., 2010). If the lightest PAHs and NPAHs were more efficiently solubilised in water, the solubilisation of OPAHs was quite equivalent for all of them.

3.2.2. Suburban site

Temporal evolution of PAC concentrations for selected sampling days is shown on Fig. 5. Overall, higher PAC concentrations were observed during period A, as well for O_3 and NO_2, highlighting a more polluted period. Higher concentrations were systematically observed during the nights for all PACs (periods A and B) highlighting the importance of photolysis on the degradation of PACs in the atmosphere. Respective PAC proportions were quite constant during period A, while strong differences were observed during period B (Fig. A2). PAHs represented about 80 to 90 % of total PAC concentrations, OPAHs 5 to 15 % and NPAHs 2 to 10 %. Two days and one night (07/25-26 and 07/28 night) had different profiles with really higher OPAH contributions accounting for about 30 to 50 % of the total PAC concentration with 9,10-anthraquinone as the major OPAH (70 %).

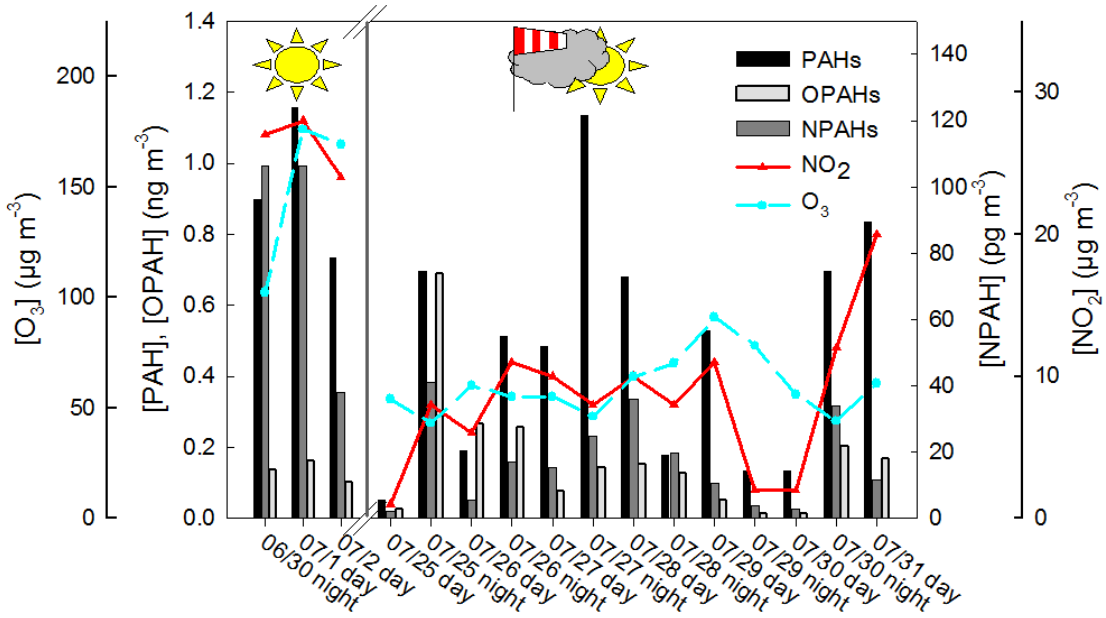


Fig. 5. Temporal evolution of particulate PAH, OPAH and NPAH concentrations together with NO_2 and O_3 concentrations at the suburban site

Average PAC profiles (PAC_i/Σ PAC) for both periods and for night- and day-times are presented on Fig. 2. PAH profiles were similar during all the sampling campaign whereas OPAH and NPAH profiles were really different between both periods A and B. Day-time and night-time profiles were only different for NPAHs.

In period A, major OPAHs were benzo[a]fuorenone and benz[a]anthracene-7,12-dione, while 9,10-anthraquinone was largely predominant during period B. The difference observed for 9,10-anthraquinone could be explained by higher temperatures during period A (+8 °C) inducing its greater partitioning in gaseous phase (Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008). PAC partitioning between both gaseous and particulate phases could be estimated using the theory proposed by Pankow (Pankow, 1994a 1994b) (see Appendix A for details). Results obtained showed that about 40 % of 9,10-anthraquinone was associated to the gaseous phase at 28 °C (period A) whereas the partitioning fell to 10 % at 18 °C (period B). Higher

contributions of benzo[a]fluorenone and benz[a]anthracene-7,12-dione observed in period A highlighted probably their secondary formation by ozonation of parent PAHs (Gao et al., 2009; Ringuet et al., 2012) (average O_3 concentrations were 3 times higher in period A than in period B).

For NPAHs, period A was largely dominated by 2+3-nitrofluoranthene (71 %), whereas NPAH profile in period B was more disturbed. Higher O_3 and NO_2 concentrations observed in period A enhanced probably the secondary formation of 2-nitrofluoranthene (Arey et al., 1986; Atkinson et al., 1987; Inazu et al., 1996; Ringuet et al., 2012). The secondary formation of NPAHs by gas phase reactions was supported by the greater 2+3-NFlt/1-NP ratio values observed in period A (Fig. 2). Finally, diurnal and nocturnal differences were observed for some specific NPAHs: if 9-nitroanthacene concentrations were largely higher during the night-time, an opposite behaviour was observed for 1-nitropyrene and 6-nitrobenzo[a]pyrene. Differences of sources and specific NPAH reactivity with atmospheric oxidants and solar light could explain these observations.

All these results highlighted the influence of several PAC and PM sources (primary and secondary) at this site.

3.3. Relationships of PACs with other atmospheric pollutants

A principal component analysis (PCA) was performed in order to assess, for both sites, the relationships between PAC concentrations and CO, NO, NO_2, O_3 and PM_{10}. Complete correlation matrices are shown in Appendix A (Tables S4 to S9).

No significant differences were observed between night-times and day-times at the traffic site so, PCA was performed using the global data set from the all sampling campaign.

Results obtained showed that low molecular weight PAHs (LWPAHS: MW < 252 g mol^{-1}, number of aromatic rings $\leq$ 4) were largely correlated with NO_2, NO, CO and PM_{10}

(Pearson coefficient: $R \geq 0.8$; Table A4) (excepted chrysene) while, HWPAHs showed lower correlations ($R \leq 0.6$; Table A4) (except B[e]P, $R \leq 0.7$). Such differences highlighted a disparity of source influences between HWPAHs and LWPAHs. This result was in good agreement with a recent report from the air quality network of Paris (Airparif) showing that, about 50 % of the PM_{10} at the same site had another origin than traffic combustion (Airparif, 2011). In our case, the resuspension of particles accumulated on the road surface could be a good hypothesis as another source of particulate PAHs (Martuzevicius et al., 2011; Oliveira et al., 2011). Actually, LWPAH content is lower for resuspended particulate matter than for fresh emitted particles due to both, particle aging and the higher volatility of LWPAHs (higher vapour pressure) (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000). Lower volatility of HWPAHs induces that they remain associated to resuspended particles.

Except for benzanthrone and benz[a]anthracene-7,12-dione, OPAHs were correlated with NO_2, NO, CO, PM_{10} ($0.9 \geq R \geq 0.5$, Table A5). High correlations observed with primary pollutants from vehicular emissions (CO and NO) indicated that the traffic (combustion) was the main source of OPAHs.

Correlations of NPAHs were less significant (Table A6). Surprisingly, neither 1-nitropyrene nor 9-nitroanthracene were correlated with NO_2, NO and CO ($0.1 \leq R \leq 0.6$). 1-Nitronaphthalene, 2-nitronaphthalene, 4-nitropyrene and 6-nitrochrysene evolved together with NO_2, CO, NO and PM_{10} ($R \geq 0.6$, Table A6). These results seemed to confirm that the traffic was not the single source of PM at this site (Airparif, 2011).

The same approach was applied at the suburban site (Tables S7 to S9). Overall, no significant tendencies were found except for PAHs which were correlated with NO_2 an NO during the day-time. Such poor correlations highlighted the limitation of the use of PCAs for this type of studies. Indeed, due to strong variations of meteorological conditions and the occurrence of several sources at this site, the time resolution of 1/12 h seemed not sufficient to

comprehend the specific PAC chemistry. A higher time sampling resolution (e.g. 1/4 h) would allow to take into account as well the local meteorological variations as the daily cycle of anthropic activities and the chemistry involved in the fate and behaviour of PACs (Hayakawa et al., 1999; Lammel et al., 2010; Reisen and Arey, 2005).

4. Conclusions

The study of the diurnal and nocturnal variations of PAHs, OPAHs and NPAHs concentrations was completed at two sites of different typologies (traffic and suburban) of the Paris region in summer season.

Overall, PAC concentrations were about 10 times higher at the traffic site. Interestingly, PAC concentrations were higher during the night-time at both sites, except NPAHs at the traffic site. Major PAHs and OPAHs were similar for both sites, contrary to NPAHs which were clearly different. These results suggest that NPAHs seem more suitable to differentiate primary to secondary PM source influences. The study of the specific ratio 2+3-NFlt/1-NP showed the local formation of secondary NPAHs especially during the night-time. The influence of several PAC sources was evident, even at the traffic site (located at 2 m from the trafficked ring road of Paris). In this last case, particle resuspension seemed to contribute significantly to PM and particulate PAC concentration levels. Observed OPAH profiles were really different between the sunny and cloudy periods at the suburban site, highlighting that OPAHs could constitute good indicators of the air mass oxidation state, even if they were found strongly primarily emitted by the traffic. Additionally, results obtained also showed that, in particular conditions (strong rainfall episodes, 100 % relative humidity), the differences of PAC solubility scales induced differences of atmospheric particulate PAC profiles.

Finally, all the results obtained highlighted that the origin of PACs (primary or

secondary) was largely depending on the typology of the sites and the weather conditions. A time resolution of 1/12 h seems not sufficient to evaluate and comprehend the specific PAC chemistry in relation with local meteorological variations and the daily cycle of human activities. Higher sampling resolution (shorter sampling duration) seems more indicated and need to be performed in future studies.

Acknowledgements

The authors wish to thank the French Ministries of Environment and of Research for their financial support, Airparif for the sampling campaign on traffic site, all the members and partners of the international research program EU FP7 MEGAPOLI and INERIS analytical resources (Nadine Guillaumet and Hugues Biaudet).

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at http://www.journals.elsevier.com/science-of-the-total-environment.

References

Airparif. Origine des particules en île-de-france, (French language). (p. 65) AIPARIF-LSCE, 2011. http://www.airparif.asso.fr/_pdf/publications/rapport-particules-110914.pdf.

Albinet, A.,Besombes, J.-L.,Budzinski, H.,Villlenave, E.,Jaffrezo, J. L. and Leoz-Garziandia, E., Seasonal variation of PAH particle size distribution and gas/particle partitioning in two alpines valleys. In Journal of Aerosol Science, 35, s1051: 2004.

Albinet, A.,Leoz-Garziandia, E.,Budzinski, H. and Villlenave, E. Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation. Journal of Chromatography A 2006; 1121: 106-113.

Albinet, A.,Leoz-Garziandia, E.,Budzinski, H. and Villlenave, E. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources. Science of The Total Environment 2007; 384: 280-292.

Albinet, A.,Leoz-Garziandia, E.,Budzinski, H.,Villenave, E. and Jaffrezo, J.-L. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys: Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning. Atmospheric Environment 2008; 42: 43-54.

Andreou, G. and Rapsomanikis, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in the urban atmosphere of Athens. Journal of Hazardous Materials 2009; 172: 363-373.

Arey, J.,Zielinska, B.,Atkinson, R.,Winer, A. M.,Ramdahl, T. and Pitts Jr, J. N. The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x. Atmospheric Environment 1986; 20: 2339-2345.

Atkinson, R.,Arey, J.,Zielinska, B.,Pitts Jr, J. N. and Winer, A. M. Evidence for the transformation of polycyclic organic matter in the atmosphere. Atmospheric Environment 1987; 21: 2261-2262.

Atkinson, R. Gas-phase tropospheric chemistry of organic-compounds - a review. Atmospheric Environment Part A-General Topics 1990; 24: 1-41.

Bamford, H. A. and Baker, J. E. Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region. Atmospheric Environment 2003; 37: 2077-2091.

Cazaunau, M.,Le Menach, K.,Budzinski, H. and Villenave, E. Atmospheric heterogeneous reactions of benzo[a]pyrene. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics 2010; 224: 1151-1170.

Ciccioli, P.,Cecinato, A.,Brancaleoni, E.,Frattoni, M.,Zacchei, P.,Miguel, A. H. and Vasconcellos, P. D. Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 1996; 101: 19567-19581.

Cvrckova, O. and Ciganek, M. Photostability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) in dichloromethane and isooctane solutions. Polycyclic Aromatic Compounds 2005; 25: 141-56.

Di Filippo, P.,Riccardi, C.,Pomata, D.,Gariazzo, C. and Buiarelli, F. Seasonal abundance of particle-phase organic pollutants in an urban/industrial atmosphere. Water, Air and Soil pollution 2009; 211: 231-250.

Durant, J. L.,Busby, W. F.,Lafleur, A. L.,Penman, B. W. and Crespi, C. L. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. Mutation Research/Genetic Toxicology 1996; 371: 123-157.

Durant, J. L.,Lafleur, A. L.,Plummer, E. F.,Taghizadeh, K.,Busby, W. F. and Thilly, W. G. Human lymphoblast mutagens in urban airborne particles. Environmental Science & Technology 1998; 32: 1894-1906.

European Official Journal. Directive 2008/50/EC of the European parliament and of the council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe (11/06/2008). 2008.

Fan, Z. H.,Kamens, R. M.,Hu, J. X.,Zhang, J. B. and McDow, S. Photostability of nitro polycyclic aromatic hydrocarbons on combustion soot particles in sunlight. Environmental Science & Technology 1996; 30: 1358-1364.

Feilberg, A. and Nielsen, T. Effect of aerosol chemical composition on the photodegradation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Science & Technology 2000; 34: 789-797.

Feilberg, A.,B. Poulsen, M. W.,Nielsen, T. and Henrik, S. Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark. Atmospheric Environment 2001; 35: 353-366.

Feilberg, A. and Nielsen, T. Photodegradation of nitro-PAHs in viscous organic media used as models of organic aerosols. Environmental Science & Technology 2001; 35: 108-113.

Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, J. N. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press ed. New York, 2000.

Gang, Y. and Xiaobai, X. Investigation of aqueous solubilities of nitro-PAH by dynamic couple-column HPLC. Chemosphere 1992; 24: 1699-1705.

Gao, S.,Zhang, Y.,Meng, J. and Shu, J. Online investigations on ozonation products of pyrene and benz[a]anthracene particles with a vacuum ultraviolet photoionization aerosol time-of-flight mass spectrometer. Atmospheric Environment 2009; 43: 3319-3325.

Hayakawa, K.,Kizu, R. and Ando, K. Study on atmospheric behaviour and toxicity of carcinogenic nitroarenes by high-performance liquid chromatography using chemiluminescence detection. Chromatography Journal Separation and Detection Science 1999; 20: 37-43.

Hien, T. T.,Thanh, L. T.,Kameda, T.,Takenaka, N. and Bandow, H. Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter in an urban area of a tropical region: Ho Chi Minh City, Vietnam. Atmospheric Environment 2007; 41: 7715-7725.

IARC. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. 2010.

Inazu, K.,Kobayashi, T. and Hisamatsu, Y. Formation of mutagenic nitrofluoranthenes in the gas-solid heterogeneous reaction of particle-associated fluoranthene in NO_2-O_3-O_2 system. Chemistry Letters 1996; 25: 1105-1106.

Kanakidou, M.,Seinfeld, J. H.,Pandis, S. N.,Barnes, I.,Dentener, F. J.,Facchini, M. C.,Van Dingenen, R.,Ervens, B.,Nenes, A.,Nielsen, C. J.,Swietlicki, E.,Putaud, J. P.,Balkanski, Y.,Fuzzi, S.,Horth, J.,Moortgat, G. K.,Winterhalter, R.,Myhre, C. E. L.,Tsigaridis, K.,Vignati, E.,Stephanou, E. G. and Wilson, J. Organic aerosol and global climate modelling: a review. Atmospheric Chemistry and Physics 2005; 5: 1053-1123.

Kawanaka, Y.,Matsumoto, E.,Sakamoto, K.,Wang, N. and Yun, S.-J. Size distributions of mutagenic compounds and mutagenicity in atmospheric particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor. Atmospheric Environment 2004; 38: 2125-2132.

Kawanaka, Y.,Matsumoto, E.,Wang, N.,Yun, S.-J. and Sakamoto, K. Contribution of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons to the mutagenicity of ultrafine particles in the roadside atmosphere. Atmospheric Environment 2008; 42: 7423-7428.

Kawanaka, Y.,Tsuchiya, Y.,Yun, S.-J. and Sakamoto, K. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere and estimation of the contribution of ultrafine particles to their lung deposition. Environmental Science & Technology 2009; 43: 6851-6856.

Kojima, Y.,Inazu, K.,Hisamatsu, Y.,Okochi, H.,Baba, T. and Nagoya, T. Influence of secondary formation on atmospheric occurrences of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles. Atmospheric Environment 2010; 44: 2873-2880.

Lammel, G.,Klánová, J.,Ilic, P.,Kohoutek, J.,Gasic, B.,Kovacic, I.,Lakic, N. and Radic, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in air on small spatial and temporal scales - I. Levels and variabilities. Atmospheric Environment 2010; 44: 5015-5021.

Leoz-Garziandia, E.,Verlhac, S. and Lalere, B. Essai de comparasion interlaboratoire sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) - Rapport intérmédiaire, (French language). LCSQA, 2010. http://www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris-lne/essai-comparaison-interlaboratoires-hydrocarbures-aromatiques-polycycliques-.

Liu, Y.,Sklorz, M.,Schnelle-Kreis, J.,Orasche, J.,Ferge, T.,Kettrup, A. and Zimmermann, R. Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivates in ambient aerosol: Evaluation of sampling artefact. Chemosphere 2006; 62: 1889-1898.

Lundstedt, S.,White, P. A.,Lemieux, C. L.,Lynes, K. D.,Lambert, L. B.,Oberg, L.,Haglund, P. and Tysklind, M. Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites. Ambio 2007; 36: 475-485.

Macé, T.,Lalere, B.,Labarraque, G.,Ravantos, C.,Leoz-Garziandia, E.,Allemean, L. and Mathé, F. Estimation des incertitudes sur les mesurages des B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM_{10}, (French language). LCSQA, 2010. http://www.lcsqa.org/rapport/2010/lne-emd-ineris/redaction-guides-pratiques-calcul-incertitudes-formation-aasqa-estimat-0.

Marchand, N.,Besombes, J. L.,Chevron, N.,Masclet, P.,Aymoz, G. and Jaffrezo, J. L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns. Atmospheric Chemistry and Physics 2004; 4: 1167-1181.

Marino, F.,Cecinato, A. and Siskos, P. A. Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens. Chemosphere 2000; 40: 533-537.

Martuzevicius, D.,Kliucininkas, L.,Prasauskas, T.,Krugly, E.,Kauneliene, V. and Strandberg, B. Resuspension of particulate matter and PAHs from street dust. Atmospheric Environment 2011; 45: 310-317.

Miet, K.,Le Menach, K.,Flaud, P. M.,Budzinski, H. and Villenave, E. Heterogeneous reactions of ozone with pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene adsorbed on particles. Atmospheric Environment 2009a; 43: 3699-3707.

Miet, K.,Budzinski, H. and Villenave, E. Heterogeneous reactions of OH radicals with particulate-pyrene and 1-nitropyrene of atmospheric interest. Polycyclic Aromatic Compounds 2009b; 29: 267-281.

Nielsen, T. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward nitrating species. Environmental Science & Technology 1984; 18: 157-163.

Oliveira, C.,Martins, N.,Tavares, J.,Pio, C.,Cerqueira, M.,Matos, M.,Silva, H.,Oliveira, C. and Camoes, F. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. Chemosphere 2011; 83: 1588-1596.

Pankow, J. F. An absorption-model of gas-particle partitioning of organic-compounds in the atmosphere. Atmospheric Environment 1994a; 28: 185-188.

Pankow, J. F. An absorption-model of the gas aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. Atmospheric Environment 1994b; 28: 189-193.

Paputa-Peck, M. C.,Marano, R. S.,Schuetzle, D.,Riley, T. L.,Hampton, C. V.,Prater, T. J.,Skewes, L. M.,Jensen, T. E. and Ruehle, P. H. Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate extracts by using capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection. Analytical Chemistry 1983; 55: 1946-1954.

Perraudin, E.,Budzinski, H. and Villenave, E. Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles. Atmospheric Environment 2007; 41: 6005-6017.

Pitts Jr, J. N.,Van Cauwenberghe, K. A.,Grosjean, D.,Schmid, J. P.,Fitz, D. R.,Belser, W. L.,Knudson, G. P. and Hynds, P. M. Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: Facile formation of mutagenic nitro derivatives. Science 1978; 202: 515-519.

Reisen, F. and Arey, J. Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles basin. Environmental Science & Technology 2005; 39: 64-73.

Ringuet, J.,Albinet, A.,Leoz-Garziandia, E.,Budzinski, H. and villenave, E. Reactivity of PAHs, OPAHs and NPAHs adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants. Submitted to Atmospheric Environment 2012.

Ruellan, S. and Cachier, H. Characterisation of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road. Atmospheric Environment 2001; 35: 453-468.

Schauer, C.,Niessner, R. and Poschl, U. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: Decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts. Environmental Science & Technology 2003; 37: 2861-2868.

Schnelle-Kreis, J.,Gebefugi, I.,Welzl, G.,Jaensch, T. and Kettrup, A. Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. Atmospheric Environment 2001; 35: S71-S81.

Tsapakis, M. and Stephanou, E. G. Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution. Environmental Pollution 2005; 133: 147-156.

Vione, D.,Barra, S.,De Gennaro, G.,De Rienzo, M.,Gilardoni, S.,Perrone, M. G. and Pozzoli, L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: monitoring, sources, sinks and fate. II: Sinks and fate. Annali Di Chimica 2004; 94: 257-268.

Walgraeve, C.,Demeestere, K.,Dewulf, J.,Zimmermann, R. and Van Langenhove, H. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence. Atmospheric Environment 2010; 44: 1831-1846.

Wang, G.,Kawamura, K.,Zhao, X.,Li, Q.,Dai, Z. and Niu, H. Identification, abundance and seasonal variation of anthropogenic organic aerosols from a mega-city in China. Atmospheric Environment 2007; 41: 407-416.

Wang, H.,Hasegawa, K. and Kagaya, S. Nitration of pyrene adsorbed on silica particles by nitrogen dioxide under simulated atmospheric conditions. Chemosphere 1999; 39: 1923-1936.

Zhang, Y.,Yang, B.,Gan, J.,Liu, C.,Shu, X. and Shu, J. Nitration of particle-associated PAHs and their derivatives (nitro-, oxy-, and hydroxy-PAHs) with NO_3 radicals. Atmospheric Environment 2011; 45: 2515-2521.

APPENDIX A

Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France)

Johany Ringuet [a,b,c], Alexandre Albinet [a*], Eva Leoz-Garziandia[a], Hélène Budzinski [b,c] and Eric Villenave [b,c]

[a] Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), Parc technologique Alata BP2, 60550 Verneuil en Halatte, France

[b] Univ. Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

[c] CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

[*] corresponding author: alexandre.albinet@gmail.com

Reagents and materials

Chemical reagents and gases used in this study are reported in Table A1, together with the name of suppliers and the purity grades.

Table A1

List and characteristics of the chemicals, solvents and gases used.

Compound	Supplier	Purity (%)
OPAHs		
1-Naphthaldehyde	Acros	95
9-Fluorenone	Acros	99
9-Phenanthrenecarboxaldehyde	Aldrich	97
9,10-Anthraquinone	Acros	98
1,4-Anthraquinone	Chiron	97.8
Benzo[a]fluorenone	Chiron	99.9
Benzo[b]fluorenone	Chiron	99.8
Benzanthrone	Acros	99
Benz[a]anthracen-7,12-dione	Acros	99
NPAHs		
1-Nitronaphthalene	Cluzeau	99
2-Nitronaphthalene	Cluzeau	99
2-Nitrofluorene	Cluzeau	98
9-Nitroanthracene	Chiron	86.6
9-Nitrophenanthrene	Cluzeau	100
3-Nitrophenanthrene	Cluzeau	99.7
3-Nitrofluoranthene	Cluzeau	99.5
1-Nitropyrene	Cluzeau	99
2-Nitropyrene	Cluzeau	99.9
4-Nitropyrene	Chiron	99.8
7-Nitrobenz[a]anthracene	Cluzeau	99
6-Nitrochrysene	Cluzeau	98
1,3-Dinitropyrene	Cluzeau	99.9
1,6-Dinitropyrene	Cluzeau	97.5
1,8-Dinitropyrene	Chiron	99.9
1- and 3-Nitrobenzo[a]pyrene	Chiron	99.7
6-nitrobenzo[a]pyrene	Cluzeau	99.8
Labelled deuterium NPAHs/OPAHs		
3-Nitrofluoranthene-d9	Cluzeau	99.3
1-Nitronaphtalene-d7	Cluzeau	99.4
2-Nitrofluorene-d9	Cluzeau	98.8
6-Nitrochrysene-d11	Cluzeau	99.7
Anthraquinone-d8	Cluzeau	98.6
1-Nitropyrene-d9	Cluzeau	99.2
Solvent		
Methylene Chloride	Sigma-Aldrich	> 99.8
Pentane	Sigma-Aldrich	> 99.0
Isooctane	Sigma-Aldrich	> 99.5
Acetonitrile	VWR	> 99.9
Gases		
Helium	Air Liquide	99.9999
Nitrogen	Air Liquide	99.999
Methane	Air Liquide	99.995
Argon	Air Liquide	99.9999

Analytical procedures

Extractions

Sample extractions were realised using pressurized solvent extraction (Dionex, ASE 200) with CH_2Cl_2 as solvent. Extraction procedure was the following: 33 mL cells at 120 °C, 140 bars, 3 cycles of 6 minutes, flush 50 % and purge 120 sec.

PAH analyses

PAHs were analysed by HPLC coupled to Fluorescence detection (HPLC/Fluo), (Dionex P580 / Dionex RF200) equipped with 2 columns connected in series, in order to obtained a better separation (Supelco Supercosil LC-PAH C18 (250 mm × 4.6 mm × 5 µm) and Alltech Altima C8 (250 mm × 4.6 mm × 5 µm)). Elution gradient (1 mL min^{-1}) was applied as follow: 70/30 (v/v) of a mixture of acetonitrile/water for 30 minutes, followed by a gradient until reached 100 % of acetonitrile hold for 20 minutes. The injection loop was 20 µL and the columns were thermostated at 30 °C (Croco-Cil). Seventeen PAHs were quantified by external calibration. The limits of detection and quantification were about 20 pg and 6 pg of injected product, respectively.

NPAH and OPAH analyses

Prior to analyses, extracts were purified on solid phase extraction (SPE) (alumina and silica (Upti-clean Aln 500 mg/3 mL, interchim and Upti-clean Si-S 500 mg/3 mL, Interchim)) using a protocol already described in a previous publication (Albinet et al., 2006). After purification, extracts were evaporated under argon stream near to dry and dissolved in isooctane.

NPAHs and OPAHs were analysed by GC/MS, using a Perkin-Elmer Clarus 500 coupled with a Perkin-Elmer Turbomass gold in the NICI mode in selective ion monitoring mode (Albinet et al., 2006). The column used was a DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm film thickness, Agilent). Program settings were as follow: gas flow at 1.2 mL min^{-1}, cool splitless

injection (40 to 320 °C) of 1 μL, and transfer line at 300 °C. The initial oven temperature was 60 °C for 2 min, then increasing at 45 °C min^{-1} until 150 °C for 5 min; and 5 °C min^{-1} to 300 °C for 7 min. Total run time was 46 min. MS parameters were as follow: electron energy 45 eV; source temperature 150 °C; methane was used as the reagent gas for NICI. Monitored ions and deuterated standards were listed in Table A2.

Table A2

Selected ion monitoring conditions for OPAHs and NPAHs.

Compounds	Monitored ions (m/z)	Dwell time (s)	Labelled internal standards	Monitored ions (m/z)	Dwell time (s)
		OPAHs			
1-Naphthaldehyde	156	0.08	Anthraquinone-d8	216	0.08
9-Fluorenone	180	0.04	Anthraquinone-d8	216	0.08
9-Phenanthrenecarboxaldehyde	206	0.08	Anthraquinone-d8	216	0.08
9,10-Anthraquinone	208	0.04	Anthraquinone-d8	216	0.08
1,4-Anthraquinone	208	0.04	Anthraquinone-d8	216	0.08
Benzo[a]fluorenone	230	0.04	Anthraquinone-d8	216	0.08
Benzo[b]fluorenone	230	0.04	Anthraquinone-d8	216	0.08
Benzanthrone	230	0.04	Anthraquinone-d8	216	0.08
Benz[a]anthracen-7,12-dione	258	0.08	Anthraquinone-d8	216	0.08
		NPAHs			
1-Nitronaphthalene	173	0.08	1-Nitronaphtalene-d7	180	0.04
2-Nitronaphthalene	173	0.08	1-Nitronaphtalene-d7	180	0.04
2-Nitrofluorene	211	0.08	2-Nitrofluorene-d9	220	0.08
9-Nitroanthracene	223	0.04	2-Nitrofluorene-d9	220	0.08
9-Nitrophenanthrene	223	0.04	2-Nitrofluorene-d9	220	0.08
3-Nitrophenanthrene	223	0.04	2-Nitrofluorene-d9	220	0.08
2+3-Nitrofluoranthene [a]	247	0.08	3-Nitrofluoranthene-d9	256	0.08
1-Nitropyrene	247	0.08	3-Nitrofluoranthene-d9	256	0.08
2-Nitropyrene	247	0.08	3-Nitrofluoranthene-d9	256	0.08
4-Nitropyrene	247	0.08	3-Nitrofluoranthene-d9	256	0.08
1-Nitropyrene-d9	256	0.08	3-Nitrofluoranthene-d9	256	0.08
7-Nitrobenz[a]anthracene	273	0.08	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
6-Nitrochrysene	273	0.08	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
1,3-Dinitropyrene	292	0.04	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
1,6-Dinitropyrene	292	0.04	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
1,8-Dinitropyrene	292	0.04	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
1-Nitrobenzo[a]pyrene	297	0.08	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
3-Nitrobenzo[a]pyrene	297	0.08	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
6-Nitrobenzo[a]pyrene	297	0.08	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08

[a] The separation of these two isomers could not be achieved on the DB-5MS column used.

Calculation of uncertainties of measurement

Uncertainties of measurement of PAC concentrations (OPAHs and NPAHs) were evaluated by the GUM approach (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement). Uncertainties due to the analytical procedure and to the sampling procedure were evaluated separately:

$$\frac{u^2(C)}{C^2} = \underbrace{\frac{u^2(\bar{f})}{\bar{f}^2} + u^2\left(\frac{A_E}{A_{ISE}}\right) + \frac{u^2(m_{ISE})}{{m_{ISE}}^2} + \frac{u^2(m_{SSF})}{{m_{SSF}}^2} + \frac{u^2(m_{SSE})}{{m_{SSE}}^2} + \frac{u^2(R)}{R^2}}_{\text{Analysis}} + \underbrace{\frac{u^2(Q)}{Q^2} + \frac{u^2(t)}{t^2}}_{\text{Sampling}}$$

With:

- C: PAC mass concentration in the airborne sample
- $\bar{f}$: average response factor of the PAC
- A_E: compound peak area on the chromatogram
- A_{ISE}: internal standard peak area on the chromatogram
- m_{ISE}: mass of internal (deuterated) standard in the calibration solution
- m_{SSF}: mass of surrogate added
- m_{SSE}: mass of surrogate quantified in the extract
- R: recovery rate determined using a certified reference material
- Q: air sampling flow rate
- t: sampling duration

$$U_{rel}(C) = \frac{k \times \sqrt{u^2(C)}}{C} \times 100$$

With:

- k : enlargement factor (usually equal to 2)

Table A3

Uncertainties of measurement of OPAH and NPAH atmospheric particulate concentrations evaluated by the GUM approach.

Compounds	$U_{rel}(C)$ (%)
OPAHs	
1-Naphthaldehyde	103
9-Fluorenone	93
9-Phenanthrenecarboxaldehyde	93
9,10-Anthraquinone	51
1,4-Anthraquinone	95
Benzo[a]fluorenone	88
Benzo[b]fluorenone	73
Benzanthrone	122
Benz[a]anthacen-7,12-dione	84
NPAHs	
1-Nitronaphthalene	53
2-Nitronaphthalene	91
2-Nitrofluorene	63
9-Nitroanthracene	105
9-Nitrophenanthrene	182
3-Nitrophenanthrene	308
2+3-Nitrofluoranthene	105
1-Nitropyrene	83
2-Nitropyrene	120
4-Nitropyrene	292
Benzo[a]pyrene	87
7-Nitrobenz[a]anthracene	87
6-Nitrochrysene	177
1,3-Dinitropyrene	96
1,6-Dinitropyrene	98
1,8-Dinitropyrene	113
1-Nitrobenzo[a]pyrene	107
3-Nitrobenzo[a]pyrene	109
6-Nitrobenzo[a]pyrene	67

Theoretical evaluation of PAC gas/particle partitioning

The model used in order to evaluate the partition between gaseous and particulate phases of 9,10-anthraquinone was the following (Pankow, 1994a 1994b):

$$Log\ Kp = -Log\ P^{\circ}_{L} + \underbrace{Log\left[\frac{f_{om} \times 760 \times R \times T}{MW_{om} \times \gamma_{om} \times 10^{6}}\right]}_{\textbf{Absorption}} + \underbrace{Log\left[\frac{N_S \times a_{tsp} \times T \times e^{\frac{(Ql-Qd)}{RT}}}{1600}\right]}_{\textbf{Adsorption}}$$

With:

- K_p: gas-particle partitioning constant (m^3 μg^{-1})
- P°_{L}: vapour pressure of pure compound at the temperature of interest (torr)
- f_{om}: weight fraction that is absorbing organic matter phase
- R: gas constant (J mol^{-1} K^{-1})
- T: temperature (K)
- MW_{om}: mean molecular weight of the absorbing organic matter (g mol^{-1})
- γ_{om}: activity coefficient of compound in the organic matter on the mole fraction scale
- N_S: surface concentration of sorption sites for adsorbing surface (site cm^{-2})
- a_{tsp}: specific surface area of suspended particles (m^2 g^{-1})
- Q_l: enthalpy of desorption from adsorbing surface (kJ mol^{-1})
- Q_d: enthalpy of vaporization of the pure liquid (kJ mol^{-1})

By simplification, the expression could be expressed as:

$$Log\ Kp = m_r Log\ P^{\circ}_{L} + br$$

Where b_r is considered as a constant:

$$b_r = Log\left[\frac{f_{om} \times 760 \times R \times T}{MW_{om} \times \gamma_{om} \times 10^6}\right] + Log\left[\frac{N_S \times a_{tsp} \times T \times e^{\frac{(Ql-Qd)}{RT}}}{1600}\right]$$

Vapour pressures of 9,10-anthraquinone were evaluated using SPARC online calculator (http://archemcalc.com/sparc). Values obtained were $P°_L$ = 1.38 10^{-8} torr at 18 °C and $P°_L$ = 8.69 10^{-7} torr at 28 °C.

Assuming that the gas/particle partitioning of OPAHs was of the same order of magnitude than PAHs (Albinet et al., 2008), m_r and b_r values used here were determined using reported values in the literature for PAHs (Cotham and Bidleman, 1992; Fernandez et al., 2002; Garivait et al., 2001; Gustafson and Dickhut, 1996; Kaupp and McLachlan, 1999; Ligocki and Pankow, 1989; Lohmann et al., 2000; Offenberg and Baker, 2002; Simcik et al., 1998; Temine-Roussel, 2002). Final values used were m_r = -0.71 and b_r = -5.8.

Percentages in each phase were calculated using the following equation:

$$\boldsymbol{A = \frac{F/PM_{10}}{K_p}}$$

With:

- A: gas phase concentration (ng m^{-3})
- F: particulate phase concentration (ng m^{-3})
- PM_{10}: concentration of particles below 10 µm (µg m^{-3})

Using average 9,10-anthraquinone and PM_{10} concentrations of 104 pg m^{-3} and 15 µg m^{-3}, respectively (consistent with average concentrations observed in periods A and B), results obtained were that 10 % of 9,10-anthraquinone was in the gaseous phase at 18 °C and 40 % at 28 °C.

Correlation tables

Table A4

Pearson correlation coefficients (n = 13) at the traffic site, between PAHs and NO_2, NO, CO and PM_{10}.

	NO_2	NO	CO	PM_{10}
Naphthalene	**0.84**	**0.77**	**0.80**	**0.94**
Fluorene	**0.91**	**0.86**	**0.92**	**0.93**
Phenanthrene	**0.87**	**0.96**	**0.84**	**0.80**
Anthracene	**0.89**	**0.95**	**0.88**	**0.81**
Fluoranthene	**0.88**	**0.93**	**0.86**	**0.77**
Pyrene	**0.89**	**0.91**	**0.88**	**0.78**
Benzo[a]anthracene	**0.81**	**0.79**	**0.93**	**0.84**
Chrysene	0.52	0.51	**0.69**	**0.71**
Benzo[e]pyrene	0.49	0.51	**0.68**	**0.69**
Benzo[b]fluorathene	0.38	0.41	0.54	**0.59**
Benzo[k]fluorathene	0.12	0.12	0.31	0.36
Benzo[a]pyrene	0.31	0.32	0.53	**0.57**
Dibenzo[a,h]anthracene	-0.07	0.09	0.12	0.05
Benzo[g,h,i]perylene	0.15	0.17	0.37	0.45
Indeno[1,2,3-cd]perylene	-0.17	-0.11	0.02	0.06

In bold, correlation significant at the $P < 0.05$ level (two-tailed test)

Table A5

Pearson correlation coefficients (n = 13) at the traffic site, between OPAHs and NO_2, NO, CO and PM_{10}.

	NO_2	NO	CO	PM_{10}
1-Naphthaldehyde	**0.58**	0.46	**0.75**	**0.61**
9-Fluorenone	**0.83**	**0.92**	**0.70**	**0.67**
9-Phenanthrenecarboxaldehyde	**0.91**	**0.83**	**0.87**	**0.84**
9,10-Anthraquinone	**0.72**	**0.65**	**0.58**	**0.74**
1,4-Anthraquinone	**0.68**	**0.83**	0.52	**0.69**
Benzo[a]fluorenone	**0.68**	**0.64**	**0.77**	**0.73**
Benzo[b]fluorenone	**0.70**	**0.63**	**0.85**	**0.84**
Benzanthrone	0.47	0.26	**0.63**	**0.73**
Benz[a]anthracene-7,12-dione	0.45	0.43	**0.58**	**0.68**

In bold, correlation significant at the $P < 0.05$ level (two-tailed test)

Table A6

Pearson correlation coefficients (n = 13) at the traffic site, between NPAHs and NO_2, NO, CO and PM_{10}.

	NO_2	NO	CO	PM_{10}
1-Nitronaphthalene	**0.73**	**0.64**	**0.63**	**0.79**
2-Nitronaphthalene	**0.73**	**0.61**	**0.82**	**0.79**
2-Nitrofluorene	0.03	-0.12	-0.03	0.06
9-Nitroanthracene	0.23	0.07	0.23	0.43
9-Nitrophenanthrene	0.19	0.02	0.12	0.29
3-Nitrophenanthrene	0.27	-0.01	0.31	0.51
2+3-Nitrofluoranthene	-0.11	0.14	-0.11	-0.21
1-Nitropyrene	0.48	**0.59**	0.52	0.33
2-Nitropyrene	0.38	0.20	**0.59**	**0.63**
4-Nitropyrene	**0.68**	**0.62**	**0.86**	**0.70**
7-Nitrobenz[a]anthracene	0.38	0.36	0.50	0.47
6-Nitrochrysene	**0.85**	**0.62**	**0.77**	**0.66**
1,3-Dinitropyrene	0.01	0.13	0.12	0.15
1,6-Dinitropyrene	-0.07	0.30	-0.05	-0.09
1,8-Dinitropyrene	0.03	-0.09	0.18	0.13
1-Nitrobenzo[a]pyrene	-0.49	-0.45	-0.42	**-0.57**
3-Nitrobenzo[a]pyrene	-0.52	-0.42	-0.47	**-0.62**
6-Nitrobenzo[a]pyrene	0.08	-0.04	0.06	0.05

In bold, correlation significant at the $P < 0.05$ level (two-tailed test)

Table A7

Pearson correlation coefficients (n = 7 days; 6 nights) at the suburban site, between PAHs and NO_2, NO, CO and O_3.

	Day				Night			
	NO_2	NO	CO	O_3	NO_2	NO	CO	O_3
Naphthalene	0.55	0.40	-0.08	0.19	0.12	-0.12	-0.50	-0.26
Fluorene	**0.79**	0.64	-0.03	0.65	0.18	0.19	0.01	-0.43
Phenanthrene	**0.97**	**0.96**	-0.32	0.24	0.55	0.11	-0.35	-0.70
Anthracene	0.74	0.57	0.30	0.50	-0.04	-0.34	-0.22	-0.61
Fluoranthene	**0.91**	**0.94**	-0.43	0.20	**0.82**	0.16	-0.62	-0.69
Pyrene	**0.96**	**0.96**	-0.27	0.33	**0.86**	0.23	-0.73	-0.74
Benzo[a]anthracene	**0.80**	0.70	0.32	0.61	0.19	-0.13	-0.64	-0.53
Chrysene	**0.81**	0.71	0.33	0.65	0.24	-0.10	-0.67	-0.56
Benzo[j]fluoranthene	0.13	0.17	0.27	-0.12	-0.01	-0.18	-0.43	-0.43
Benzo[e]pyrene	0.10	0.13	0.23	-0.21	0.02	-0.16	-0.43	-0.45
Benzo[b]fluoranthene	0.68	0.60	0.36	0.44	0.08	-0.19	-0.53	-0.53
Benzo[k]fluoranthene	0.62	0.54	0.39	0.42	0.07	-0.13	-0.54	-0.51
Benzo[a]pyrene	0.52	0.38	0.24	0.21	0.04	-0.18	-0.49	-0.43
Dibenzo[a,h]anthracene	0.58	0.47	0.41	**0.77**	0.56	-0.17	-0.55	-0.39
Benzo[g,h,i]perylene	0.65	0.56	0.36	0.39	0.12	-0.24	-0.54	-0.61
Indeno[1,2,3-cd]perylene	0.66	0.47	0.49	**0.75**	0.06	-0.29	-0.54	-0.55

In bold, correlation significant at the $P < 0.05$ level (two-tailed test)

Table A8

Pearson correlation coefficients (n = 7 days; 6 nights) at the suburban site, between OPAHs and NO_2, NO, CO and O_3.

	Day				Night			
	NO_2	NO	CO	O_3	NO_2	NO	CO	O_3
1-Naphthaldehyde	-0.01	0.03	0.12	-0.31	0.38	**0.90**	-0.33	-0.06
9-Fluorenone	-0.02	0.03	0.07	-0.24	0.25	0.20	-0.06	-0.45
9-Phenanthrenecarboxaldehyde	**0.86**	**0.86**	-0.04	0.16	**0.85**	0.43	**-0.84**	-0.80
9,10-Anthraquinone	0.41	0.60	-0.35	-0.15	0.23	-0.25	-0.07	-0.59
Benzo[a]fluorenone	0.35	0.38	0.54	0.43	0.68	0.17	-0.63	**-0.87**
Benzo[b]fluorenone	-0.12	0.01	0.18	-0.23	0.16	-0.10	-0.10	-0.61
Benzanthrone	-0.15	-0.07	0.32	-0.03	0.36	-0.22	-0.59	**-0.89**
Benz[a]anthracene-7,12-dione	0.21	0.00	**0.90**	**0.81**	0.72	-0.17	-0.79	**-0.92**

In bold, correlation significant at the $P < 0.05$ level (two-tailed test)

Table A9

Pearson correlation coefficients (n = 7 days; 6 nights) at the suburban site, between NPAHs and NO_2, NO, CO and O_3.

	Day				Night			
	NO_2	NO	CO	O_3	NO_2	NO	CO	O_3
1-Nitronaphthalene	0.02	-0.02	0.25	-0.20	0.13	-0.17	-0.39	-0.72
2-Nitronaphthalene	0.13	0.18	0.28	-0.11	0.39	0.74	-0.46	-0.22
9-Nitroanthracene	**0.84**	0.65	0.18	**0.76**	0.59	-0.46	-0.49	-0.73
9-Nitrophenanthrene	0.43	0.38	-0.38	-0.30	-0.05	-0.30	0.14	-0.43
3-Nitrophenanthrene	**0.88**	**0.91**	-0.56	0.09	0.40	-0.46	-0.39	**-0.82**
2+3-Nitrofluoranthene	0.22	0.27	0.45	0.20	0.43	-0.15	-0.37	-0.73
1-Nitropyrene	0.60	0.61	0.28	0.34	0.23	0.38	-0.43	-0.40
2-Nitropyrene	0.13	0.14	0.20	-0.19	0.04	-0.38	0.38	0.08
7-Nitrobenz[a]anthracene	**0.84**	**0.91**	-0.67	-0.18	0.06	-0.21	-0.33	-0.57
1,3-Dinitropyrene	0.11	0.07	0.10	-0.25	0.06	-0.24	-0.47	-0.33
1,8-Dinitropyrene	0.10	0.20	0.33	0.04	0.00	-0.12	-0.45	-0.34
6-Nitrobenzo[a]pyrene	0.02	-0.02	0.25	-0.20	0.13	-0.17	-0.39	-0.72

In bold, correlation significant at the $P < 0.05$ level (two-tailed test)

Additional figures

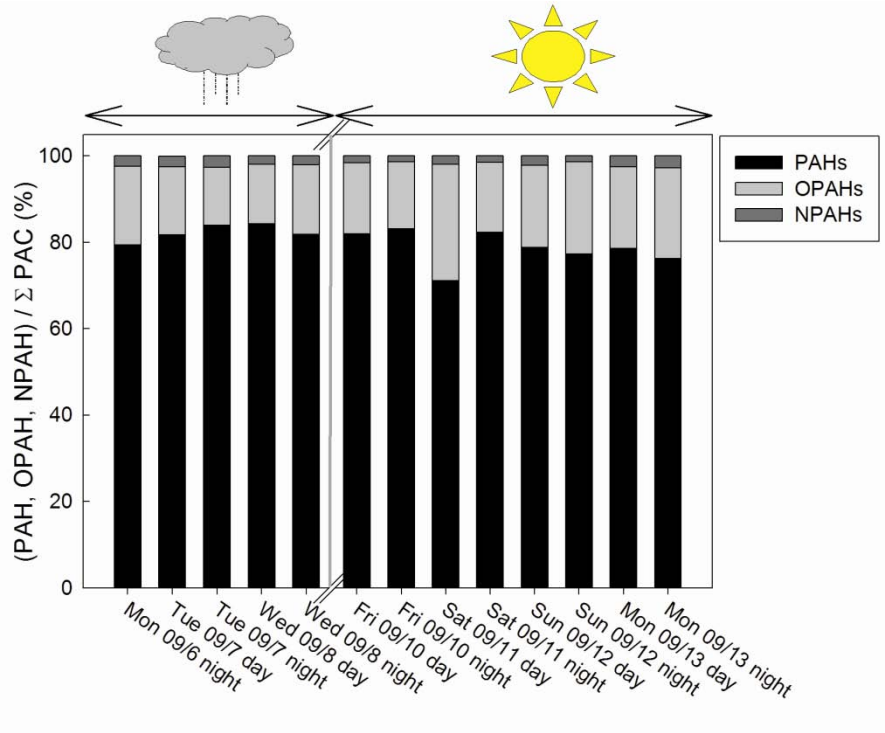


Fig. A1. Temporal evolution of each PAC proportion at the traffic site.

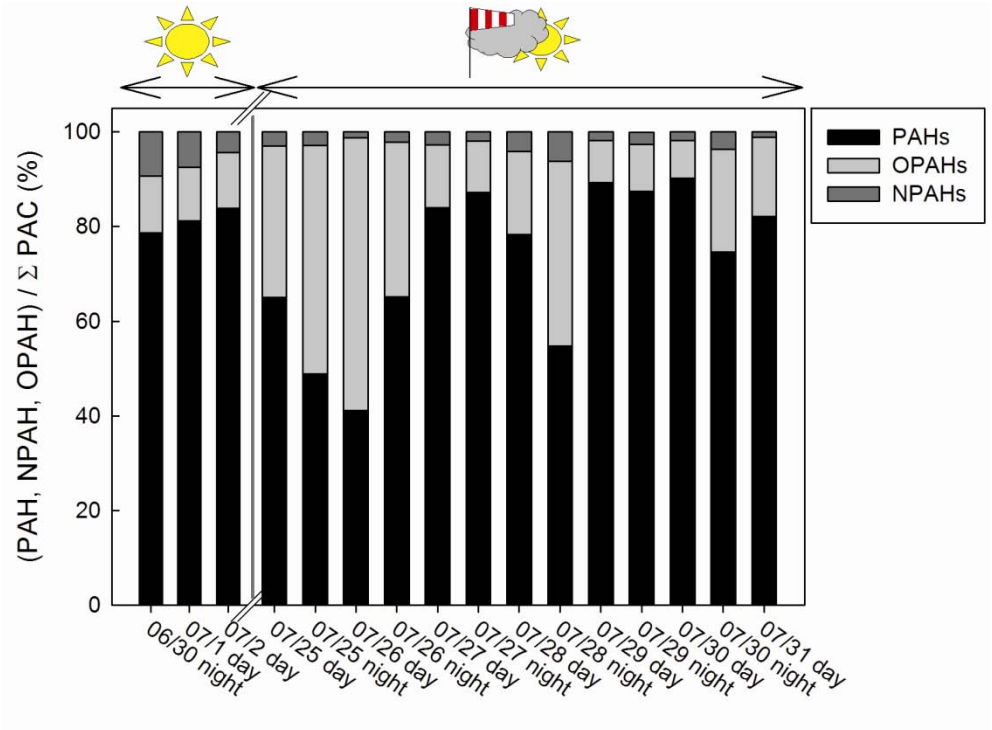


Fig. A2. Temporal evolution of each PAC proportion at the suburban site.

References

Albinet, A.,Leoz-Garziandia, E.,Budzinski, H. and Villlenave, E. Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation. Journal of Chromatography A 2006; 1121: 106-113.

Albinet, A.,Leoz-Garziandia, E.,Budzinski, H.,Villenave, E. and Jaffrezo, J.-L. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys: Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning. Atmospheric Environment 2008; 42: 43-54.

Cotham, W. E. and Bidleman, T. F. Laboratory investigations of the partitioning of organochlorine compounds between the gas phase and atmospheric aerosols on glass fiber filters. Environmental Science & Technology 1992; 26: 469-478.

Fernandez, P.,Grimalt, J. O. and Vilanova, R. M. Atmospheric gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in high mountain regions of europe. Environmental Science & Technology 2002; 36: 1162-1168.

Garivait, H.,Polprasert, C.,Yoshizumi, K. and Reutergardh, L. B. Airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in Bangkok urban air: part II. Level and distribution. Polycyclic Aromatic Compounds 2001; 18: 325-350.

Gustafson, K. E. and Dickhut, R. M. Particle/gas concentrations and distributions of PAHs in the atmosphere of southern Chesapeake Bay. Environmental Science & Technology 1996; 31: 140-147.

Kaupp, H. and McLachlan, M. S. Gas/particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAHs. Chemosphere 1999; 38: 3411-3421.

Ligocki, M. P. and Pankow, J. F. Measurements of the gas/particle distributions of atmospheric organic compounds. Environmental Science & Technology 1989; 23: 75-83.

Lohmann, R.,Harner, T.,Thomas, G. O. and Jones, K. C. A comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs. Environmental Science & Technology 2000; 34: 4943-4951.

Offenberg, J. H. and Baker, J. E. The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Atmospheric Environment 2002; 36: 1205-1220.

Pankow, J. F. An absorption-model of gas-particle partitioning of organic-compounds in the atmosphere. Atmospheric Environment 1994a; 28: 185-188.

Pankow, J. F. An absorption-model of the gas aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. Atmospheric Environment 1994b; 28: 189-193.

Simcik, M. F.,Franz, T. P.,Zhang, H. and Eisenreich, S. J. Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: states of equilibrium. Environmental Science & Technology 1998; 32: 251-257.

Temine-Roussel, B. Contribution à l'étude de la partition des HAP entre les phases gazeuse et particulaire : validation de la technique de prélèvement par tube denuder annulaire (French language). Université Aix-Marseille 1, Marseille, 2002. http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/05/19/76/PDF/TheseBriceTemime.pdf

Distribution en taille des dérivés nitrés et oxygénés des hydrocarbures aromatiques polycycliques (NHAP et OHAP) sur des sites trafic et périurbain d'une mégapole Européenne : Paris (France)

Johany Ringuet, Eva Leoz-Garziandia, Hélène Budzinski,

Eric Villenave et Alexandre Albinet

Résumé

La distribution en taille des dérivés oxygénés et nitrés hydrocarbures aromatiques polycycliques (NHAP et OHAP) a été étudiée au cours de deux campagnes de terrains sur un site trafic durant l'été 2010 et sur un site périurbain pendant la campagne MEGAPOLI (Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLlution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation), l'été 2009. Les NHAP et OHAP ont été observés largement associés (> 85 %) aux particules fines (D_p < 2,5 µm) sur les deux sites étudiés, illustrant l'intérêt de leur étude d'un point de vue sanitaire. Des distributions en tailles différentes ont été observées pour les NHAP et OHAP, en fonction des sites de prélèvements. Ainsi, la distribution bimodale (0,14 et 1,4 µm) sur le site trafic (en particulier pour les NHAP) peut être attribuée aux émissions véhiculaires et à la resuspension des particules. Par ailleurs, les phénomènes importants de volatilisation/réadsorption au cours du processus de vieillissement de l'aérosol, expliquent le profil de taille plus étalé, sur le site périurbain. De plus, il apparait que le couplage de l'étude des distributions en taille de certains composés d'origine connue (primaire : 1-nitropyrène / secondaire : 2-nitrofluoranthène), aux profils chimiques des OHAP et NHAP dans les différentes classes de taille permet d'obtenir des informations sur les origines primaires ou secondaires de certains composés. Ainsi, la 1,4-anthraquinone apparaît uniquement primaire, émise par les émissions véhiculaires, alors que les 7-nitrobenz[a]anthracène, benz[a]anthracèn-7,12-dione and benzo[b]fluorénone semblent formés dans l'atmosphère (secondaires).

Particle size distribution of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs and OPAHs) on traffic and suburban sites of a European megacity: Paris (France)

J. Ringuet[1,2,3], E. Leoz-Garziandia[1], H. Budzinski[2,3], E. Villenave[2,3] and A. Albinet[1]

[1]{Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), Parc technologique Alata BP2, Verneuil en Halatte, France}

[2]{University Bordeaux, EPOC, UMR 5805, Talence, France}

[3]{CNRS, EPOC, UMR 5805, Talence, France}

Correspondence to: A. Albinet (alexandre.albinet@gmail.com)

Submitted for publication to Atmospheric Chemistry and Physics

Abstract

The size distribution of particulate nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs and OPAHs) was determined during two field campaigns at a traffic site in summer 2010 and at a suburban site during the MEGAPOLI (Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLlution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation) experiment in summer 2009. Both, OPAHs and NPAHs were strongly associated (> 85 %) to fines particles (D_p < 2.5 µm) increasing the interest of their study on a sanitary point of view. Results showed really different NPAH and OPAH particle size distributions between both sites. At traffic site, clearly bimodal (notably for NPAHs) particle size distributions (D_p = 0.14 and 1.4 µm) were observed, while the particle size distributions were more scattered at the suburban site, especially for OPAHs. Bimodal particle size distribution observed at traffic site for the NPAH could be assigned to the vehicle emissions and the particle resuspension. Broadest distribution observed at the suburban site could be attributed to the mass transfer of compounds by volatilization/sorption processes during the transport of particles in the atmosphere. Results also showed that the combination of the study of particle size distributions applied to marker compounds (primary: 1-nitropyrene; secondary: 2-nitrofluoranthene) and to NPAH or OPAH chemical profiles bring some

indications on their primary and/or secondary origin. Indeed, 1,4-anthraquinone seemed only primary emitted by vehicles while 7-nitrobenz[a]anthracene, benz[a]antracen7,12-dione and benzo[b]fluorenone seemed secondarily formed in the atmosphere.

1. Introduction

Numerous studies had been demonstrated the relationship between particle size and health effect. (Berico et al., 1997; Oberdörster et al., 2005. Particulate matter may penetrate in the respiratory system more or less deeply depending on the particle size. Coarse particles (D_p > 2.5 µm) are blocked in the extrathoracic region while, ultrafine ones (D_p < 0.1 µm) are able to reach the pulmonary alveoli causing serious health damages (Oberdörster et al., 2005; Berico et al., 1997). The toxicity of these particles is linked to their size, but also to the chemicals which are adsorbed on them. Many toxic compounds are associated to aerosol particles such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emitted in the atmosphere by combustion processes and their oxygenated and nitrated derivatives namely, OPAHs and NPAHs. These last compounds are both, emitted primarily by combustion sources and formed in the atmosphere by photo-oxidation processes of parent PAHs with atmospheric oxidants (e.g. O_3, NO_2, N_2O_5, OH and NO_3 radicals) (Vione et al., 2004; Pitts Jr et al., 1978; Zhang et al., 2011; Albinet et al., 2007a; Arey et al., 1986; Atkinson, 1990 and references therein).

Particle size distribution of PAHs was largely investigated in numerous studies (e.g. Allen et al., 1996; Miguel et al., 2004; Kawanaka et al., 2008; Kawanaka et al., 2004; Albinet et al., 2008a; Saarnio et al., 2008; Schnelle-Kreis et al., 2001; Duan et al., 2005; Venkataraman and Friedlander, 1994; Venkataraman et al., 2002). These studies, conducted in various countries, showed that the PAH particle size distributions depended on several parameters, such as season or particle aging.

Due to their recognized or potential mutagenic activity (Arey et al., 1988; Durant et al., 1996; Ishii et al., 2000; Pedersen et al., 2004; Pedersen et al., 2005), the study of PAH derivatives according to the particle size distribution is of prime interest. However, to date, only 8 authors reported results on the size distribution of NPAHs (Ladji et al., 2009; Hayakawa et al., 1995b; Albinet et al., 2008a; Cecinato et al., 1999; Di Filippo et al., 2010; Hayakawa et al., 1995a; Jinhui and Lee, 2000; Kawanaka et al., 2004; Kawanaka et al., 2008; Teixeira et al., 2011), and only 4 papers focused on the particle size distribution of OPAHs (Albinet et al., 2008a; Allen, 1997; Allen et al., 1997; Ladji et al., 2009).

This paper presents results from the study of the particle size distribution of OPAHs and NPAHs for two sites of different typology: traffic and suburban. The purpose of this study was to apprehend the link between the particle size distribution of 18 NPAHs and 9 OPAHs, the sanitary impact and the primary and/or secondary origin of these compounds.

2. Experimental section

2.1. Sampling sites

The suburban site was located in Palaiseau (France) at twenty kilometres in the south-west of Paris (48°2'N, 2°14'E). Samplings were done during the MEGAPOLI (Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLlution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation) (http://megapoli.dmi.dk) summer experiment from 07/15 to 07/31/2009. This site was potentially under the influence of Paris plume and far from any other major pollution source. No precipitation occurred during the sampling period. The weather was cloudy with bright intervals and average temperature was about 18 °C. During all the sampling campaign, observed PM_{10} and NO_x atmospheric concentrations were quite low (15 and 13 µg m^{-3}, respectively, in average), and O_3 concentrations were moderate (75 µg m^{-3}).

The traffic site was located in Paris (France, Airparif's air quality network station "Porte d'Auteil" (48°51'N, 2°15'E)). Samplings were done from 09/6 to 09/13/2010. The instrumented station was situated at 2 meters from the heavily trafficked ring road (> 220 000 vehicles/day, 75 % diesel passenger cars, www.airparif.fr). During the sampling period, the weather was quite variable (cloudy with rainfall episodes the first days and sunny for the rest of the sampling period) and the average temperature was about 19 °C. Atmospheric NO_x and PM_{10} concentrations were higher than at the suburban site (265 and 40 µg m^{-3}, respectively), and O_3 concentration levels were lower than the quantification limit (< 2 µg m^{-3}).

2.2. Sample collection

Two types of samplers were used during these field campaigns. Aerosol particle samples were collected on quartz fiber filter (Whatman QMA, Ø 150 mm) previously fired for 2 h at 500 °C, using a high volume sampler equipped with a PM_{10} sampling head (Digitel DA-80, 30 m^3 h^{-1}). Sampling duration was 12 h (from 7:00). Particle size distributions were established with a micro-orifice uniform deposit impactor (from 0.01 to 18 µm) (MOUDI 120 II, MSP corp., 1.8 m^3 h^{-1}). Details on the size classes are reported in the supplementary material (SM) (Table S1). Particles were collected on aluminium foils (MSP corp., Ø 47 mm) placed on each

impaction stage and a quartz fibre filter (Whatman QMA, Ø 47 mm) was used as backup filter. All filters and aluminium foils were previously fired for 2 h at 500 °C. Sampling duration was 24 h (from 7:00 AM). After collection, filters were wrapped in aluminium foil, sealed in polyethylene bags and samples from the MOUDI were stored in Petri dishes (Pall, Analyslide) and placed in opaque hermetic bags. All samples were stored at -22 °C until analysis.

2.3. Analytical procedures

Reagents used, their degrees of purity, and the supplier data are reported in SM. Detailed analytical procedures are also described.

Prior to extraction, 1-nitropyrene-d9 was added as recovery standard for NPAHs and OPAHs quantification. Filter samples and aluminium foils were extracted by pressurized solvent extraction using CH_2Cl_2 as solvent (Dionex, ASE 200). For each campaign, MOUDI's filters of the same stage were extracted all together, in order to have a sufficient amount of matter to perform the quantification of OPAHs and NPAHs. Prior to analyses, extracts were purified on alumina and silica SPE (solid phase extraction). Residues were then dissolved in isooctane and analysed by GC/NICI-MS. Entire analytical procedures used were described previously (Albinet et al., 2006) and detailed in SM. Overall 18 NPAHs and 9 OPAHs were quantified with this procedure.

2.4. Quality assurance

The analytical procedure for NPAH and OPAH was validated by the analysis of the NIST SRM 1649a (standard reference material, urban dust). Recovery rates were in the range 5 % - 84 %, the repeatability of the entire analytical procedure was about 15 % in average (Albinet et al., 2006). Analytical blanks were realized at each step (extraction, purification and analysis) of each analysis series (n = 4). Field blanks (i.e. exposed without air filtration) were done every other day for the DA80 (n = 12) and every day for the MOUDI, at each site (1 stage per day; n = 24, extracted in two sets). OPAH and NPAH concentrations were corrected from the highest blank value obtained in the analytical process.

3. Results

3.1. Comparison of NPAH and OPAH concentrations determined with both sampler types

Given that traffic and suburban sites were instrumented with two types of samplers (cascade impactor and high volume sampler), a comparison of the particulate OPAH and NPAH concentrations determined with both sampling systems could be realised by summing the concentrations of all the impactor stages and averaging concentrations of the all 12-hour total filtration samples (DA-80) (Table 1). Overall, concentrations obtained with both samplers were of the same order of magnitude and could be considered as equivalent, in regard to the uncertainties of measurement evaluated for the DA80, using the GUM approach (global uncertainty of measurement) (Table 1) (Macé et al., 2010; Ringuet et al., 2012a). Only, the atmospheric concentrations obtained for few compounds (namely, 9-nitroanthracene, 2-nitropyrene, 6-nitrobenzo[a]pyrene, 9-phenanthrenecarboxaldehyde, 9,10-anthraquinone, benzo[a]fluorenone, benzo[b]fluorenone and benzanthrone) were statistically different (at least at one sampling site). A combination of several processes could explain the differences observed. First, the reduce pressure on the lower impactor stages could induce the desorption of the more volatiles compounds, especially in summer season (Zhang and McMurry, 1991; Di Filippo et al., 2010, and references therein). Second, the difference of technology between both samplers could play a role in the disparities observed. The contact between collected particles and ambient air is probably greater in the case of the DA-80 (filtration) and the back-up filter of the MOUDI sampler than for the impactor stages. In this last case, airflow during sampling runs over the surface of the particle sampling supports (aluminium foils). The formation of secondary compounds is then potentially higher using filtration sampling systems (Albinet et al., 2007b; Sanderson and Farant, 2005).

Nevertheless, all the results showed here were obtained using the same cascade impactor sampler, the same analytical procedure and equipment inducing that the total measurement error made could be considered as systematic. NPAH and OPAH particle size distributions obtained during both sampling campaigns could be compared and discussed with a high level of confidence.

Table 1. Comparison of the atmospheric particulate NPAH and OPAH concentrations determined with both types of samplers.

	MW (g mol^{-1})	Traffic		Suburban		Uncertainties of measurement* (%)
		DA-80	MOUDI	DA-80	MOUDI	
		NPAHs (pg.m^{-3})				
1-Nitronaphtalene (1-Nnaph)	173	6.1	5.5	0.2	0.2	53
2-Nitronaphtalene (2-Nnaph)	173	3.1	2.8	0.0	0.2	91
2-Nitrofluorene (2-Nfluo)	211	0.4	nd	nd	nd	63
9-Nitroanthracene (9-NA)	223	29.2	6.8	6.1	0.8	105
9-Nitrophenanthrene (9-Nphen)	223	4.9	2.0	nd	0.1	182
3-Nitrophenanthrene (3-Nphen)	223	7.8	5.0	0.6	0.2	308
2+3-Nitrofluoranthene (2+3-Nflt)	247	15.8	9.4	11.7	4.6	105
1-Nitropyrene (1-NP)	247	72.6	51.3	1.6	1.4	83
2-Nitropyrene (2-NP)	247	7.9	29.8	0.8	1.8	120
4-Nitropyrene (4-NP)	247	2.9	2.1	nd	0.1	292
7-Nitrobenzo[a]anthracene (7-NB[a]A)	273	5.9	3.3	0.7	1.4	87
6-Nitrochrysene (6-NChr)	273	0.3	nd	nd	nd	177
1,3-Dinitropyrene (1,3-DNP)	292	1.2	0.7	0.1	nd	96
1,6-Dinitropyrene (1,6-DNP)	292	0.1	nd	nd	nd	98
1,8-Dinitropyrene (1,8-DNP)	292	1.8	1.3	0.4	nd	113
1-Nitrobenzo[a]pyrene (1-NB[a]P)	297	0.1	0.1	nd	nd	107
3-Nitrobenzo[a]pyrene (3-NB[a]P)	297	0.3	0.8	nd	nd	107
6-Nitrobenzo[a]pyrene (6-NB[a]P)	297	9.9	1.4	0.4	0.1	67
		OPAHs (pg m^{-3})				
1-Naphtaldehyde (1-Naph)	156	5.2	5.1	0.2	nd	103
9-Fluorenone (9-Fluo)	180	73.5	43.5	7.8	3.6	93
9-Phenanthrenecarboxaldehyde (9-Phen)	206	207.0	164.4	2.1	0.4	93
9,10-Anthraquinone (9,10-Ant)	208	659.8	82.0	55.7	6.6	51
1,4-Anthraquinone (1,4-Ant)	208	122.0	257.2	0.2	nd	85
Benzo[a]fluorenone (B[a]Fone)	230	166.5	206.6	15.6	2.3	88
Benzo[b]fluorenone (B[b]Fone)	230	151.3	18.0	3.0	2.6	73
Benzanthrone (Benz-one)	230	46.6	6.6	3.4	4.3	122
Benz[a]anthracene-7,12-dione (B[a]A-7,12-dione)	258	45.2	41.7	11.5	4.9	84

* uncertainties of measurement evaluated for the DA-80 with the GUM (Guide to the expression of Uncertainty in Measurement) approach, detailed are reported elsewhere (Ringuet et al., 2012a).

3.2. Particulate NPAH and OPAH concentration levels

A detailed analysis and a discussion about the atmospheric polycyclic aromatic compound (PAC) concentrations, PAC profiles and their relationships with other pollutants, could be found in a previous paper (Ringuet et al., 2012a). Here we only briefly discuss the results obtained about NPAH and OPAH concentration levels (Table 1).

OPAH and NPAH concentration levels observed were largely higher at the traffic site (≈ 1 ng m^{-3} and 0.2 ng m^{-3} for OPAHs and NPAHs, respectively), than at the suburban site (< 0.1 ng m^{-3} and 0.02 ng m^{-3}, for OPAHs and NPAHs, respectively). All these results were in good agreement with previous studies performed on similar sites and during the same season

(summer) (e.g. Albinet et al., 2007a; Albinet et al., 2008b; Bamford and Baker, 2003; Di Filippo et al., 2009; Kojima et al., 2010; Liu et al., 2006; Schnelle-Kreis et al., 2001).

Few compounds (2-nitrofluorene, 6-nitrochrysene and 1,6-dinitropyrene) were not quantified in sufficient amount in order to establish their complete particle size distributions and are not showed here.

3.3. NPAH and OPAH concentrations and profiles in the different size classes

Particulate matter is usually divided in three size classes according to particle formation processes: the ultra-fine mode (D_p < 0.14 µm), the accumulation mode (0.14 µm < D_p < 2.5 µm) and the coarse mode (D_p > 2.5 µm) (Whitby, 1978). This repartition is also closely linked to the sanitary impact of the particles. NPAH and OPAH repartition in the different fraction size classes is presented on Fig. 1 for both sites.

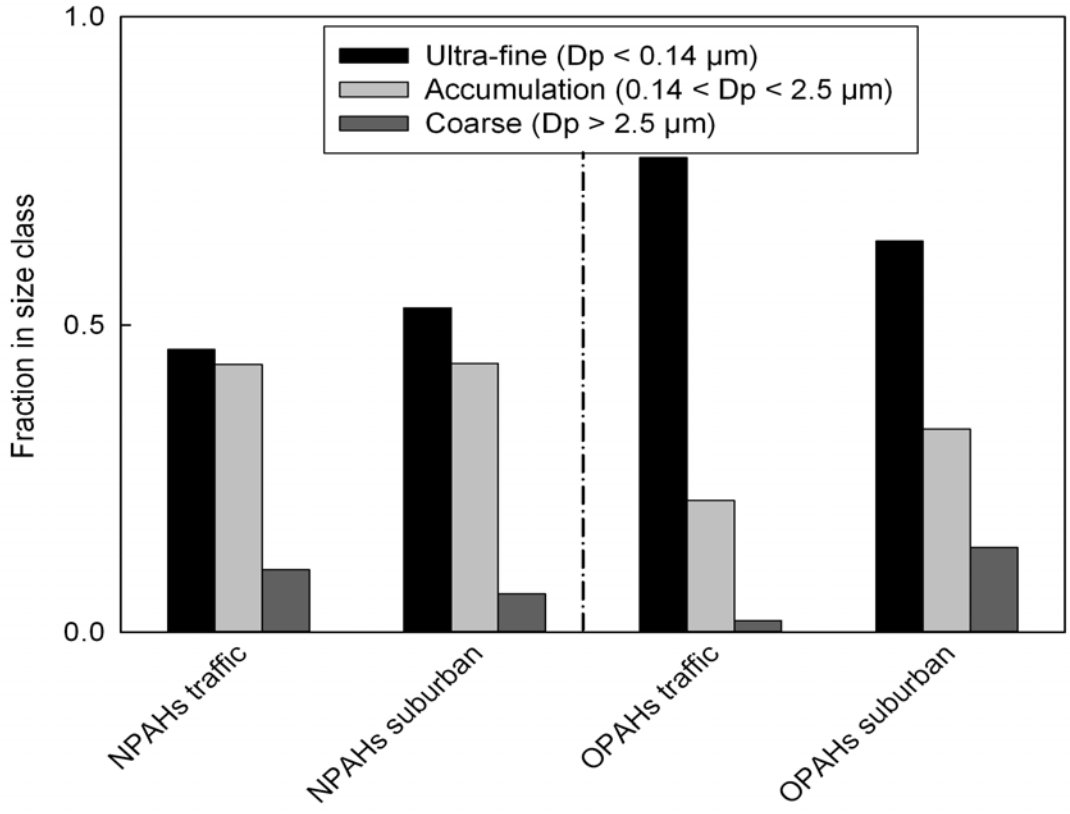


Figure 1. Average NPAH and OPAH concentration fractions in the different particle size classes at the traffic and suburban sites.

The part of OPAHs and NPAHs associated to particles smaller than 2.5 µm was upper than 85 %, at both sites (Fig. 1), showing that a large part of these compounds are able to reach the deepest part of the human respiratory system and highlighting the importance to study this

class of compounds from a sanitary point of view.

The repartition of NPAHs between all classes was almost the same at both sites. The ultra-fine and accumulation modes were of the same order of magnitude (≈ 50 % of the sum of NPAH), while less than 10 % of NPAHs were associated to the coarse particulate fraction. These findings were not in agreement with previous studies where NPAHs sampled on traffic sites were mostly associated to the accumulation mode (Kawanaka et al., 2008; Albinet et al., 2008a). Unlike NPAHs, the ultra-fine mode was highly predominant for OPAHs at both, the traffic and the suburban site (77 and 64 %, respectively). Coarse mode was largely lower, especially at the traffic site (2 %). Differences of particle size distributions between OPAHs and NPAHs were in total agreement with the literature (Albinet et al., 2008a) and showed that, at least in summer season, OPAHs were more associated to finest fraction of aerosol particles than NPAHs (Albinet et al., 2008a).

In order to apprehend the sanitary impact of NPAHs and OPAHs and to evaluate the link between their origin (primary and/or secondary) and their particle size distribution it could be interesting to study the chemical profiles of these toxic compounds according to their particle size class (Fig. 2). Observed NPAH and OPAH profiles were strongly different between both studied sites and this, whatever the particle size class considered. This result highlighted a difference of source influences (Ringuet et al., 2012).

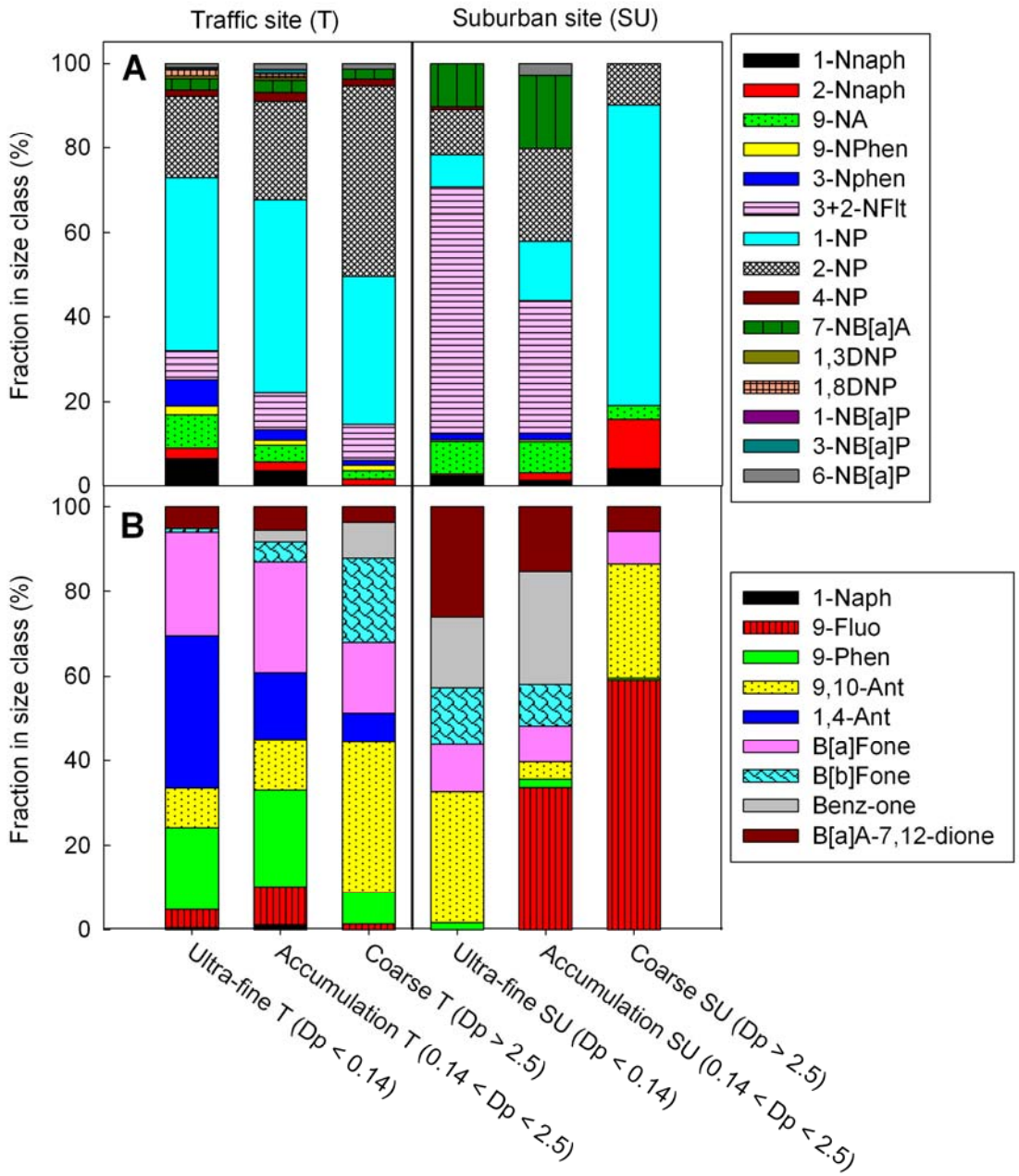


Figure 2. NPAH (A) and OPAH (B) concentration profiles (%) according to the different particle size classes and the sampling site (traffic and suburban).

At traffic site, NPAH profiles observed in the ultra-fine and accumulation modes were similar. 1-Nitropyrene (≈ 40 % of the total particulate NPAH concentration) was predominant while, in the coarse mode, both 1- and 2-nitropyrene were the most abundant NPAHs (≈ 40 % each). As for NPAHs, OPAH ultra-fine and accumulation profiles observed at the traffic site were quite comparable. Benzo[a]fluorenone and 9-phenanthrenecarboxaldehyde accounted each for about 20 % of the total particulate OPAH concentrations. Coarse mode profile was

largely different with a predominance of 9,10-anthraquinone and benzo[b]fluorenone (≈ 35 and 20 %, respectively), and a minor contribution of 1,4-anthraquinone and 9-phenanthrenecarboxaldehyde (≈ 5%). Interestingly, 1,4-anthraquinone contribution decreased with the increase of the particle size class. It accounted about 40 % of the total OPAH concentration in the ultra-fine mode while, it represented about 15 % in the accumulation mode and less than 5% in the coarse mode.

Contrary to the traffic site, profiles of both, NPAHs and OPAHs, in each particle size class were different at the suburban site. 2+3-Nitrofluoranthene was predominant in the ultra-fine and accumulation modes and accounted about 60 and 30 % of total NPAH concentration while, 1-nitropyrene (50 %) was the most abundant NPAH in the coarse mode. For OPAHs, 9,10-anthraquinone (≈ 30 %) and benz[a]anthracene-7,12-dione (≈ 25 %), were predominant in the ultra-fine mode whereas, 9-fluorenone and benzanthrone were the most abundant OPAHs (≈ 30 %) in the accumulation mode and the contribution of 9,10-anthraquinone was really low (< 2 %). The coarse mode was largely dominated by 9-fluorenone and 9,10-anthraquinone (60 and 30 %). Finally, note that, 1,4-anthraquinone was not detected on this site in any particle size class.

3.4. Particle size distribution of NPAH and OPAHs

NPAH and OPAH size distributions were plotted by normalizing the compound concentrations for each stage to the total compound concentration and the logarithmic bin width. The data are represented as $\Delta C/(C_{total}\ \Delta \log D_p)$ (Fig 3, 4 and 5). The lower limit of particle size collected on the backup filter (D_p = 0.01 μm) has been selected arbitrarily.

NPAH and OPAH are compounds partitioned in both, gaseous and particulate phases. Their partitioning is strongly dependent on their molecular weight and their vapour pressure (Albinet et al., 2007a; Albinet et al., 2008b; Allen et al., 1997; Sanderson and Farant, 2005). The lighter compounds are in the gaseous phase or partitioned between both phases whereas, the heaviest OPAHs and NPAHs are only associated to the particulate matter. In this way, it could be interesting to study the particle size distribution of NPAHs and OPAHs according to their molecular weight and so their predominance in gaseous or in particulate phase (Fig. 3).

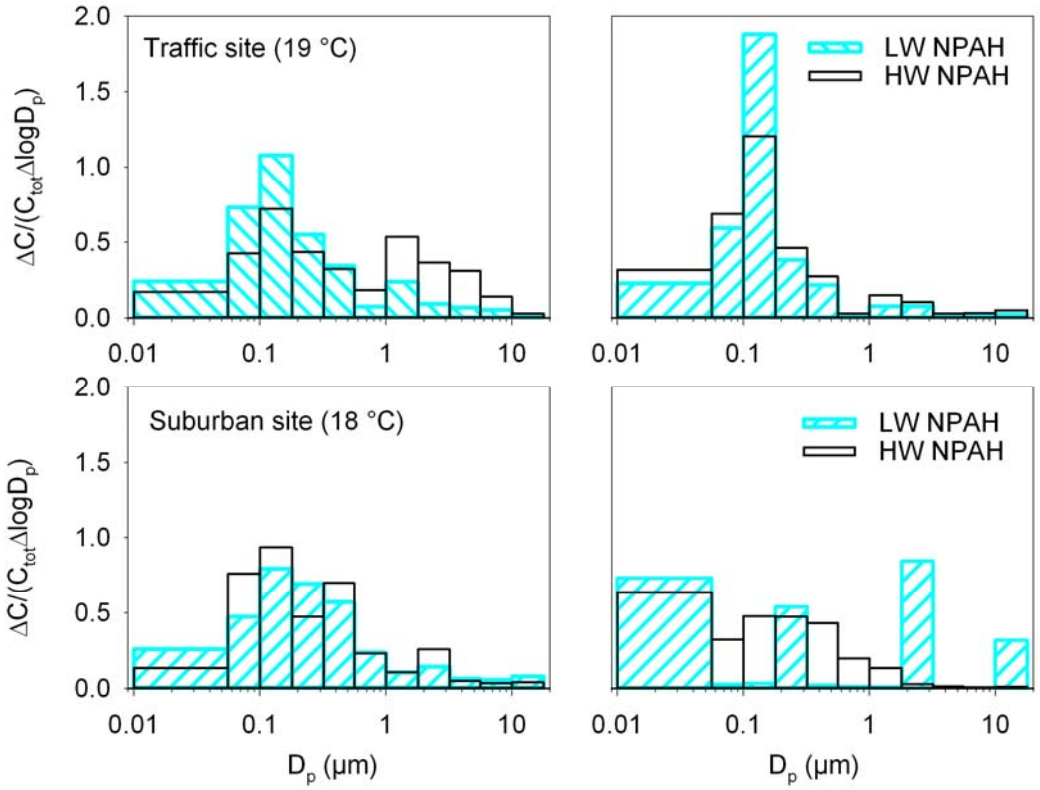


Figure 3. Particle size distributions at traffic and suburban sites of Σ NPAHs and Σ OPAHs according to their molecular weight range (LWNPAHs: MW ≤ 223 g mol^{-1}; HWNPAHs: MW ≥ 247 g mol^{-1} and LWOPAHs: MW ≤ 208 g mol^{-1}; HWOPAHs: MW ≥ 230 g mol^{-1}).

The particle size distributions of the sum of low molecular weight NPAHs (LWNPAHs; MW ≤ 223 g mol^{-1}, from 1-nitronaphthalene to 3-nitrophenanthrene) and high molecular weight NPAHs (HWNPAHs; MW ≥ 247 g mol^{-1}, from 2+3-nitrofluoranthene to 6-nitrobenzo[a]pyrene) and some selected NPAHs of different molecular weight are presented on Fig. 3 and 4.

At the traffic site, particle size distributions of both, LWNPAHs and HWNPAHs, were clearly bimodal (modes centred at D_p = 0.14 and 1.4 μm) with a large contribution of LWNPAHs to the first mode (1-nitronaphtalene (1-Nnaph) and 9-nitroanthracene (9-NA)) while, the second mode was mainly attributable to HWNPAHs (2+3-nitrofluoranthene (2+3-NF) and 1-nitropyrene (1-NP)). Interestingly, this result disagreed with previous studies performed in similar conditions (traffic site in summer period) (Albinet et al., 2008a) where NPAH distributions were reported as unimodal and centered at D_p = 0.8 μm. A difference in number and nature of source influences between these sites considered as “traffic” could explain these observations.

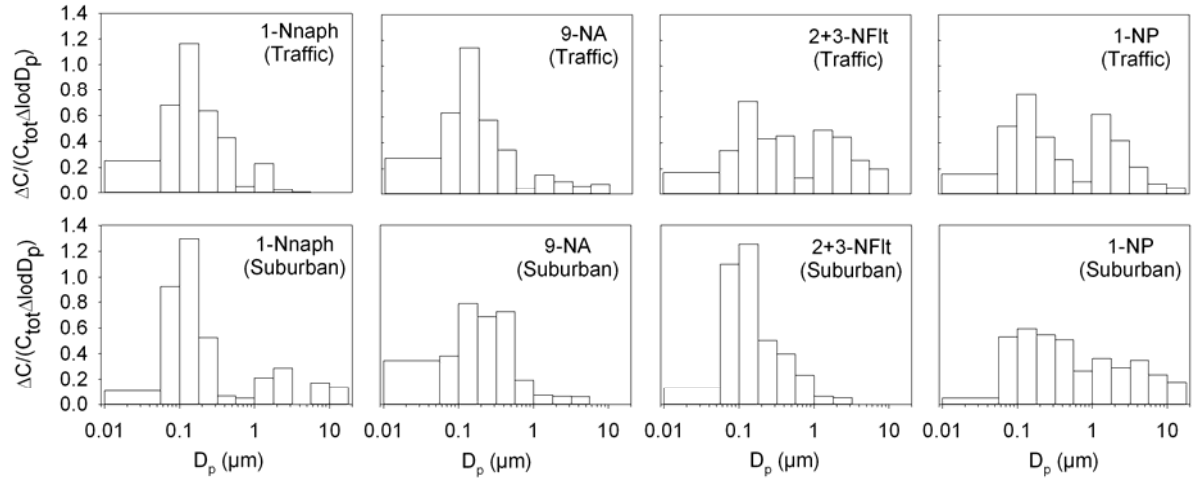


Figure 4. Particle size distributions of 1-nitronaphthalene (1-Nnaph), 9-nitroanthracene (9-NA), 2+3-nitrofluoranthene (2+3-NFlt) and 1-nitropyrene (1-NP) at traffic and suburban sites.

Particle size distributions at the suburban site were more scattered due to the low concentration of several NPAHs. The predominant mode was around 0.14 μm for both, HWNPAHs and LWNPAHs, and a little mode was observed in the super micrometre fraction at 1.4 μm. The observed distributions here seemed more similar (and especially for 9-nitroanthracene (9-NA)) to the results reported for a site downtown Rome (Italy) where the distributions of some NPAHs were bimodal (both in the sub micrometre fraction) with a major mode centered at D_p = 0.4 μm (Di Filippo et al., 2010). Finally, NPAH size distributions obtained were really different than those observed by Albinet et al. (2008a) on suburban sites in the French Alps.

The size distribution of low molecular weight OPAHs (LWOPAHs; MW ≤ 208 g mol^{-1}, from 1-naphthaldehyde to 1,4-anthraquinone) and high molecular weight OPAHs (HWOPAHs; MW ≥ 230 g mol^{-1}, from benzo[a]fluorenone to benz[a]anthracene-7,12-dione) and selected individual OPAHs are presented on Fig. 3 and 5.

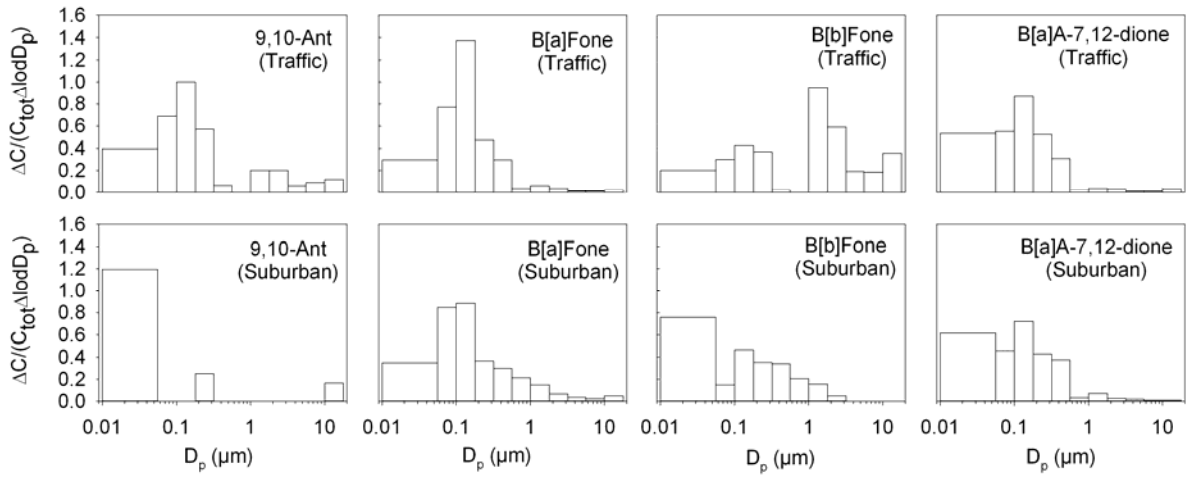


Figure 5. Particle size distributions of 9,10-anthraquinone (9,10-Ant), benzo[a]fluorenone (B[a]Fone), benzo[b]fluorenone (B[b]Fone) and benzo[a]anthracene-7,12-dione (B[a]A-7,12-dione) at traffic and suburban sites.

OPAH particle size distributions were also bimodal at the traffic site, but contrary to NPAHs, the second mode (1.4 µm) was significantly less important than the one centred at 0.14 µm. At the suburban site, OPAH particle size distributions were really scattered, particularly for LWOPAHs like 9,10-antraquinone (Fig. 4). Bimodal distributions were observed for HWOPAHs with modes centred at 0.056 and 0.25 µm (benzo[b]fluorenone and benz[a]antracen-7,12-dione, Fig. 5). All these results were in disagreement with previous studies showing clearly unimodal particle size distributions and an association of OPAHs to larger particles, for both traffic and suburban sites (Albinet et al., 2008a; Allen et al., 1997). These results highlighted the strong dependence of OPAH particle size distribution with the site of the study.

4. Discussion

The particle size distribution of PACs depends of various parameters, such as the typology of the sampling site, the physicochemical properties of the compounds or the characteristics of the particles (e.g. origin, age). Fine particles are emitted by combustion processes and/or secondary formation in the atmosphere, whereas coarse particles (> 2.5 µm) originated from primary non-combustion processes, such as resuspension of surface dust and soil particles by wind action. Once emitted, organic compounds associated to fine particles, including NPAHs and OPAHs, could migrate during their transport in the atmosphere towards larger particles

by volatilisation/sorption processes (Venkataraman et al., 1999; Albinet et al., 2008b; Allen et al., 1996; Allen et al., 1997; Venkataraman and Friedlander, 1994). The migration of these compounds depends on their vapour pressure. Lighter PACs have higher vapour pressure than the heavier ones and so could be transferred more rapidly towards large particles.

At the suburban site, the particle size distributions of OPAHs (Fig. 3 and Fig. 5) and some NPAHs, such as 1-nitropyrene (Fig. 4) were spread with a lower definition of the modes than at traffic site. Suburban site was not directly influenced by combustion sources and size distributions observed could be explained by the transfer of PACs from fine to coarse particles during the transport of particles in the atmosphere. Interestingly, isomers of benzofluorenone showed really different particle size distributions at both sites (Fig. 5). Benzo[a]fluorenone size distribution was unimodal while, the one of benzo[b]fluorenone was bimodal. Vapour pressures of both isomers are similar (vp = 3.4 10^{-6} Pa, sparc online calculator: http://archemcalc.com/sparc/test). The difference of mass transfer from fine to large particles (volatilization/sorption process) was not able to explain the observations made.

The study of the particle size distributions could bring some information on the source of PACs. At traffic site, OPAHs were strongly associated to particles of diameter about 0.14 µm Previous studies reported that traffic combustion mainly emitted particulate matter in the size range around 0.1 µm (Wang et al., 2011; Jones and Harrison, 2006). Results observed showed that traffic (combustion) constitutes a major source of OPAHs. This was consistent with conclusions from a previous paper for the same sampling site (Ringuet et al., 2012a). On the other hand, NPAH particulate size distributions were clearly bimodal (D_p = 0.14 and 1.4 µm). If the first peak could be assigned to the traffic emissions (combustion), the second mode highlighted the existence of another origin of NPAHs. Resuspension of particles accumulated on the road and containing a large part of HWNPAHs (compounds with a low volatility) could be this source as already showed in a previous study. (Ringuet et al., 2012a).

The comparison of the particle size distributions of compounds recognized as primary or secondary combined with the comparison of the chemical profiles observed in each particle size class for both sites, brought information about the primary and secondary origin of the NPAHs and OPAHs.

For example, at the suburban site (site far from direct combustion sources), particle size distribution of 1-nitropyrene was really different than the one observed for 2+3-nitrofluoranthene while they were similar at the traffic site (Fig. 4). 1-Nitropyrene is known as mainly primary emitted by diesel powered engines (Paputa-Peck et al., 1983) and used as marker of diesel emissions (e.g. Albinet et al., 2007a), whereas 2-nitrofluoranthene (largely predominant against 3-nitrofluoranthene in ambient air (Bamford and Baker, 2003)) is solely secondarily formed (Arey et al., 1986; Atkinson and Arey, 1994; Ringuet et al., 2012b). Differences of size distributions observed between both compounds at the suburban site could be attributed to their difference of origin.

Additionally, the 2-nitrofluoranthene/1-nitropyrene (2-NFlt/1-NP) ratio is commonly used by various authors in order to evaluate the importance of secondary formation of NPAHs (e.g. Bamford and Baker, 2003; Albinet et al., 2007a; Albinet et al., 2008a and references therein). Assuming the same removal and photolysis rates (Fan et al., 1996), a ratio higher than 5 highlights a significant formation of NPAHs. Fig. 6, shows the 2+3-NFlt/1-NP ratio values calculated in each particle size class for both sampling sites. At the traffic site, ratio values observed were really low in all particle size ranges in agreement with the primary origin of NPAHs at this site (traffic combustion and probably resuspension). At the suburban site, the highest 2+3-NFlt/1-NP ratio values were observed for the smallest particles highlighting that NPAHs formed by chemical reactions in the atmosphere condensed on the fine fraction of the aerosol particles, and more precisely on ultra-fine particles, because of their greater specific surface.

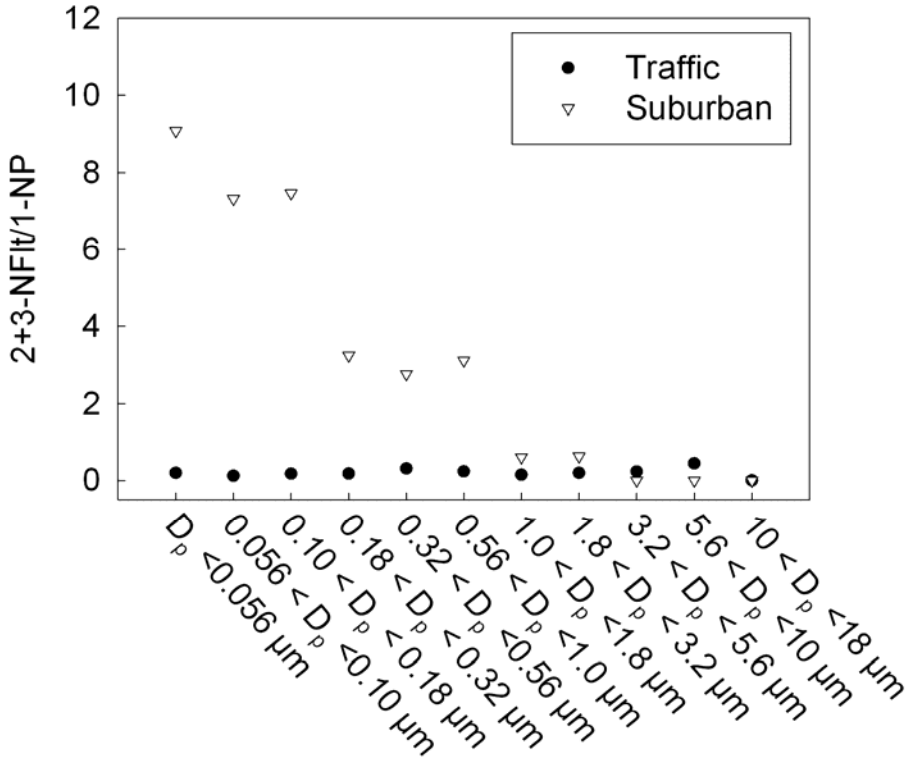


Figure 6. 2+3-Nitrofluoranthene / 1-nitropyrene ratios (2+3-NFlt/1-NP) according to the particle size classes for traffic and suburban sites.

All these results were consistent with PAC profiles observed in each particle size mode (Fig. 2). The similar and constant profiles observed for NPAHs and, the predominance of 1-NP in the ultra-fine and accumulation modes at the traffic site (Fig. 2) were coherent with the fact that the traffic (combustion) constituted the main source of NPAHs at this site. At the suburban site, the high variability of the profiles between each size class was consistent with the ageing process of the aerosol during the transport of the particles in the atmosphere. Moreover, 2+3-nitrofluoranthene was found as predominant and only associated to the ultra-fine and accumulation modes, in link with its secondary formation in the atmosphere and its quick condensation on the small particles. Same conclusions could be made for the 7-nitrobenz[a]anthracene, benz[a]antracene-7,12-dione and benzo[b]fluorenone previously described as secondary formed by heterogeneous reaction processes with O_3 and/or NO_2 (Ringuet et al., 2012b). Interestingly, at the traffic site, the part of 1,4-anthraquinone decreased when particles size increased highlighting that this OPAH is largely and only emitted by combustion engines. This result was consistent with previous studies, in which 1,4-anthraquinone was not observed as a degradation product of anthracene (Perraudin et al.,

2007; Ringuet et al., 2012b). Interestingly, 9-fluorenone and 9,10-anthraquinone were largely abundant in the coarse mode for the suburban site. This result could be due to the slowest volatilization/sorption process of OPAHs (in regard to NPAHS or PAHs) inducing that, the HWOPAHs remain associated to smaller particles, as observed in previous studies (Albinet, 2006; Allen et al., 1996).

5. Conclusions

NPAH and OPAH particle size distributions were established for two sites of different typologies (traffic and suburban). Overall, these toxic compounds were mainly associated (about 85 %) with the fine particles (D_p < 2.5 µm) highlighting the importance of their study in ambient air.

At traffic site, particle size distributions were found as bimodal with peaks centred at 0.14 and 1.4 µm with a strong contribution of heavy NPAHs (HWNAPHs) to the super-micrometre fraction. At the suburban site, particle size distributions were more scattered due to volatilization/sorption processes occurring during aerosol ageing. Results showed that a detailed and combined study of particle size distributions applied to some marker compounds and to NPAH or OPAH chemical profiles could bring information on their primary and/or secondary origin. The secondary formation of OPAH and NPAH was evident at the suburban site and the compounds formed were only associated to the fine particles (D_p < 2.5 µm). At the traffic site, compounds emitted by vehicles were mainly associated to the finest aerosol particles (D_p < 0.14 µm) but the presence of an important second mode in the super micrometre fraction, notably for HWNPAHs, highlighted the existence of a phenomenon of particle resuspension.

Supplementary material related to this article is available online at: http://www.atmos-chem-phys-discuss.net

Acknowledgements

The authors wish to thank the French Ministries of Environment and of Research for their financial support, Airparif for the sampling campaign, INERIS analytical resources (Nadine Guillaumet and Hugues Biaudet).

The publication of this article is financed by CNRS.

References

Albinet, A.: Hydrocarbures aromatiques polycycliques et leurs dérivés nitrés et oxygénés dans l'air ambiant : caractérisation physico-chimique et origine (French language), Université Bordeaux 1, 408 pp., 2006.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., and Villlenave, E.: Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation, Journal of Chromatography A, 1121, 106-113, 2006.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., and Villlenave, E.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources, Science of The Total Environment, 384, 280-292, 2007a.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., and Villlenave, E.: Sampling precautions for the measurement of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air, Atmospheric Environment, 41, 4988-4994, 2007b.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., and Jaffrezo, J.-L.: Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys Part 2: Particle size distribution, Atmospheric Environment, 42, 55-64, 2008a.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., and Jaffrezo, J.-L.: Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys: Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning, Atmospheric Environment, 42, 43-54, 2008b.

Allen, J. O., Dookeran, N. M., Smith, K. A., Sarofim, A. F., Taghizadeh, K., and Lafleur, A. L.: Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts, Environmental Science and Technology, 30, 1023-1031, 1996.

Allen, J. O.: Atmospheric partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and oxygenated PAH, Massachusetts Institute of Technology ed., 345 pp., 1997.

Allen, J. O., Dookeran, N. M., Taghizadeh, K., Lafleur, A. L., Smith, K. A., and Sarofim, A. F.: Measurement of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol, Environmental Science & Technology, 31, 2064-2070, 10.1021/es960894g, 1997.

Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R., Winer, A. M., Ramdahl, T., and Pitts Jr, J. N.: The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x, Atmospheric Environment, 20, 2339-2345, 1986.

Arey, J., Zielinska, B., Harger, W. P., Atkinson, R., and Winer, A. M.: The contribution of nitrofluoranthenes and nitropyrenes to the mutagenic activity of ambient particulate organic-matter collected in southern-California, Mutation Research, 207, 45-51, 10.1016/0165-7992(88)90040-1, 1988.

Atkinson, R.: Gas-phase tropospheric chemistry of organic-compounds - a review, Atmospheric Environment Part A-General Topics, 24, 1-41, 10.1016/0960-1686(90)90438-s, 1990.

Atkinson, R., and Arey, J.: Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic-hydrocarbons - Formation of atmospheric mutagens, Environmental Health Perspectives, 102, 117-126, 10.2307/3431940, 1994.

Bamford, H. A., and Baker, J. E.: Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region, Atmospheric Environment, 37, 2077-2091, 2003.

Berico, M., Luciani, A., and Formignani, M.: Atmospheric aerosol in an urban area--measurements of TSP and PM_{10} standards and pulmonary deposition assessments, Atmospheric Environment, 31, 3659-3665, 1997.

Cecinato, A., Marino, F., Di Filippo, P., Lepore, L., and Possanzini, M.: Distribution of n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates, Journal of Chromatography A, 846, 255-264, 10.1016/s0021-9673(99)00129-6, 1999.

Di Filippo, P., Riccardi, C., Pomata, D., Gariazzo, C., and Buiarelli, F.: Seasonal abundance of particle-phase organic pollutants in an urban/industrial atmosphere, Water, Air and Soil pollution, 211, 231-250, 2009.

Di Filippo, P., Riccardi, C., Pomata, D., and Buiarelli, F.: Concentrations of PAHs, and nitro- and methyl- derivatives associated with a size-segregated urban aerosol, Atmospheric Environment, 44, 2742-2749, 2010.

Duan, J. C., Bi, X. H., Tan, J. H., Sheng, G. Y., and Fu, J. M.: The differences of the size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) between urban and rural sites of Guangzhou, China, Atmospheric Research, 78, 190-203, 10.1016/j.atmosres.2005.04.001, 2005.

Durant, J. L., Busby, W. F., Lafleur, A. L., Penman, B. W., and Crespi, C. L.: Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols, Mutation Research/Genetic Toxicology, 371, 123-157, 1996.

Fan, Z. H., Kamens, R. M., Hu, J. X., Zhang, J. B., and McDow, S.: Photostability of nitro polycyclic aromatic hydrocarbons on combustion soot particles in sunlight, Environmental Science & Technology, 30, 1358-1364, 10.1021/es9505964, 1996.

Hayakawa, K., Kawaguchi, Y., Murahashi, T., and Miyazaki, M.: Distribution of nitropyrenes and mutagenicity in airborne particulates collected with an Andersen sampler, Mutation Research Letters, 348, 57-61, 1995a.

Hayakawa, K., Murahashi, T., Butoh, M., and Miyazaki, M.: Determination of 1,3-dinitropyrene, 1,6-dinitropyrene, and 1,8-dinitropyrene and 1-nitropyrene in urban air by high-performance liquid-chromatography using chemiluminescence detection, Environmental Science & Technology, 29, 928-932, 10.1021/es00004a012, 1995b.

Ishii, S., Hisamatsu, Y., Inazu, K., Kobayashi, T., and Aika, K.-i.: Mutagenic nitrated benzo[a]pyrene derivatives in the reaction product of benzo[a]pyrene in NO_2-air in the presence of O_3 or under photoirradiation, Chemosphere, 41, 1809-1819, 2000.

Jinhui, X., and Lee, F. S. C.: Quantification of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter, Analytica Chimica Acta, 416, 111-115, 2000.

Jones, A. M., and Harrison, R. M.: Estimation of the emission factors of particle number and mass fractions from traffic at a site where mean vehicle speeds vary over short distances, Atmospheric Environment, 40, 7125-7137, 2006.

Kawanaka, Y., Matsumoto, E., Sakamoto, K., Wang, N., and Yun, S.-J.: Size distributions of mutagenic compounds and mutagenicity in atmospheric particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor, Atmospheric Environment, 38, 2125-2132, 2004.

Kawanaka, Y., Matsumoto, E., Wang, N., Yun, S.-J., and Sakamoto, K.: Contribution of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons to the mutagenicity of ultrafine particles in the roadside atmosphere, Atmospheric Environment, 42, 7423-7428, 2008.

Kojima, Y., Inazu, K., Hisamatsu, Y., Okochi, H., Baba, T., and Nagoya, T.: Influence of secondary formation on atmospheric occurrences of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles, Atmospheric Environment, 44, 2873-2880, 2010.

Ladji, R., Yassaa, N., Balducci, C., Cecinato, A., and Meklati, B. Y.: Distribution of the solvent-extractable organic compounds in fine (PM_1) and coarse (PM_{10}) particles in urban, industrial and forest atmospheres of Northern Algeria, Science of The Total Environment, 408, 415-424, 2009.

Liu, Y., Sklorz, M., Schnelle-Kreis, J., Orasche, J., Ferge, T., Kettrup, A., and Zimmermann, R.: Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivates in ambient aerosol: Evaluation of sampling artefact, Chemosphere, 62, 1889-1898, 2006.

Macé, T., Lalere, B., Labarraque, G., Raventos, C., Leoz-Garziandia, E., Allemean, L., and Mathé, F.: Estimation des incertitudes sur les mesurages des B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM_{10}, (French language), LCSQA, 2010.

Miguel, A. H., Eiguren-Fernandez, A., Jaques, P. A., Froines, J. R., Grant, B. L., Mayo, P. R., and Sioutas, C.: Seasonal variation of the particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and of major aerosol species in Claremont, California, Atmospheric Environment, 38, 3241-3251, 10.1016/j.atmosenv.2004.03.008, 2004.

Oberdörster, G., Oberdörster, E., and Oberdörster, J.: Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles, Environ Health Perspect, 113, 2005.

Paputa-Peck, M. C., Marano, R. S., Schuetzle, D., Riley, T. L., Hampton, C. V., Prater, T. J., Skewes, L. M., Jensen, T. E., and Ruehle, P. H.: Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate extracts by using capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection, Analytical Chemistry, 55, 1946-1954, 1983.

Pedersen, D. U., Durant, J. L., Penman, B. W., Crespi, C. L., Hemond, H. F., Lafleur, A. L., and Cass, G. R.: Human-cell mutagens in respirable airborne particles in the northeastern United States. 1. Mutagenicity of fractionated samples, Environmental Science & Technology, 38, 682-689, 10.1021/es0347282, 2004.

Pedersen, D. U., Durant, J. L., Taghizadeh, K., Hemond, H. F., Lafleur, A. L., and Cass, G. R.: Human cell mutagens in respirable airborne particles from the northeastern United States. 2. Quantification of mutagens and other organic compounds, Environmental Science & Technology, 39, 9547-9560, 10.1021/es050886c, 2005.

Perraudin, E., Budzinski, H., and Villenave, E.: Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles, Atmospheric Environment, 41, 6005-6017, 2007.

Pitts Jr, J. N., Van Cauwenberghe, K. A., Grosjean, D., Schmid, J. P., Fitz, D. R., Belser, W. L., Knudson, G. P., and Hynds, P. M.: Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: Facile formation of mutagenic nitro derivatives, Science, 202, 515-519, 10.1126/science.705341, 1978.

Ringuet, J., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., and Villenave, E.: Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France), Submitted to Science of the Total Environment, 2012a.

Ringuet, J., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., and villenave, E.: Reactivity of PAHs, OPAHs and NPAHs adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants, Submitted to Atmospheric Environment, 2012b.

Saarnio, K., Sillanpää, M., Hillamo, R., Sandell, E., Pennanen, A. S., and Salonen, R. O.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated particulate matter from six urban sites in Europe, Atmospheric Environment, 42, 9087-9097, 2008.

Sanderson, E. G., and Farant, J. P.: Atmospheric size distribution of PAHs: Evidence of a high-volume sampling artifact, Environmental Science & Technology, 39, 7631-7637, 10.1021/es0510111, 2005.

Schnelle-Kreis, J., Gebefugi, I., Welzl, G., Jaensch, T., and Kettrup, A.: Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich, Atmospheric Environment, 35, S71-S81, 2001.

Teixeira, E. C., Garcia, K. O., Meincke, L., and Leal, K. A.: Study of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in fine and coarse atmospheric particles, Atmospheric Research, 101, 631-639, 2011.

Venkataraman, C., and Friedlander, S. K.: Size distributions of polycyclic aromatic-hydrocarbons and elemental carbon .2. Ambient measurements and effects of atmospheric processes, Environmental Science & Technology, 28, 563-572, 1994.

Venkataraman, C., Thomas, S., and Kulkarni, P.: Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons-gas-particle partitioning to urban aerosols, Journal of Aerosol Science, 30, 759-770, 1999.

Venkataraman, C., Negi, G., Brata Sardar, S., and Rastogi, R.: Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol emissions from biofuel combustion, Journal of Aerosol Science, 33, 503-518, 2002.

Vione, D., Barra, S., De Gennaro, G., De Rienzo, M., Gilardoni, S., Perrone, M. G., and Pozzoli, L.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: monitoring, sources, sinks and fate. II: Sinks and fate, Annali Di Chimica, 94, 257-268, 10.1002/adic.200490031, 2004.

Wang, X., Westerdahl, D., Wu, Y., Pan, X., and Zhang, K. M.: On-road emission factor distributions of individual diesel vehicles in and around Beijing, China, Atmospheric Environment, 45, 503-513, 2011.

Whitby, K. T.: Physical characteristics of sulfur aerosols, Atmospheric Environment, 12, 135-159, 10.1016/0004-6981(78)90196-8, 1978.

Zhang, X. Q., and McMurry, P. H.: Theoretical analysis of evaporative losses of adsorbed or absorbed species during atmospheric aerosol sampling, Environmental Science & Technology, 25, 456-459, 10.1021/es00015a012, 1991.

Zhang, Y., Yang, B., Gan, J., Liu, C., Shu, X., and Shu, J.: Nitration of particle-associated PAHs and their derivatives (nitro-, oxy-, and hydroxy-PAHs) with NO_3 radicals, Atmospheric Environment, 45, 2515-2521, 2011.

Supplementary Material

Particle size distribution of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs and OPAHs) on traffic and suburban sites of a European megacity: Paris (France)

J. Ringuet[1,2,3], E. Leoz-Garziandia[1], H. Budzinski[2,3], E. Villenave[2,3] and A. Albinet[1]

[1]{Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), Parc technologique Alata BP2, Verneuil en Halatte, France}

[2]{University Bordeaux, EPOC, UMR 5805, Talence, France}

[3]{CNRS, EPOC, UMR 5805, Talence, France}

Correspondence to: A. Albinet (alexandre.albinet@gmail.com)

Table S1. Operating characteristics of the MOUDI.

Stage	50 % cut-off diameter (µm)
Inlet	18
1	10
2	5.6
3	3.2
4	1.8
5	1.0
6	0.56
7	0.32
8	0.18
9	0.10
10	0.056
Total filter	0.01*

* limit of particle size collected on the total filter has been selected arbitrarily

Changes in flow during and between sample collections would introduce variability in the size of particles collected on each impactor stage. The flow measured at the beginning and end of each run differed by less than 10 %. This variation would cause a change of approximately 5 % in the impactor stage cut-off sizes. Because the flow was not recorded during sampling and these sampling errors introduce only minor variations in Dp50, for the remainder of this work the air flow is taken to be constant (1.8 m^3 h^{-1}).

Reagents and materials

Chemical reagents and gases used in this study are reported in Table S1, together with the name of suppliers and the purity grades.

Table S2. List and characteristics of the chemicals, solvents and gases used.

Compound	Supplier	Purity (%)
OPAHs		
1-Naphthaldehyde	Acros	95
9-Fluorenone	Acros	99
9-Phenanthrenecarboxaldehyde	Aldrich	97
9,10-Anthaquinone	Acros	98
1,4-Anthaquinone	Chiron	97.8
Benzo[a]fluorenone	Chiron	99.9
Benzo[b]fluorenone	Chiron	99.8
Benzanthrone	Acros	99
Benz[a]anthacen-7,12-dione	Acros	99
NPAHs		
1-Nitronaphthalene	Cluzeau	99
2-Nitronaphthalene	Cluzeau	99
2-Nitrofluorene	Cluzeau	98
9-Nitroanthracene	Chiron	86.6
9-Nitrophenanthrene	Cluzeau	100
3-Nitrophenanthrene	Cluzeau	99.7
3-Nitrofluoranthene	Cluzeau	99.5
1-Nitropyrene	Cluzeau	99
2-Nitropyrene	Cluzeau	99.9
4-Nitropyrene	Chiron	99.8
7-Nitrobenz[a]anthracene	Cluzeau	99
6-Nitrochrysene	Cluzeau	98
1,3-Dinitropyrene	Cluzeau	99.9
1,6-Dinitropyrene	Cluzeau	97.5
1,8-Dinitropyrene	Chiron	99.9
1/3-Nitrobenzo[a]pyrene	Chiron	99.7
6-nitrobenzo[a]pyrene	Cluzeau	99.8
Labelled deuterium NPAHs/OPAHs		
3-Nitrofluoranthene-d9	Cluzeau	99.3
1-Nitronaphtalene-d7	Cluzeau	99.4
2-Nitrofluorene-d9	Cluzeau	98.8
6-Nitrochrysene-d11	Cluzeau	99.7
Anthraquinone-d8	Cluzeau	98.6
1-Nitropyrene-d9	Cluzeau	99.2
Solvent		
Methylene Chloride	Sigma-Aldrich	> 99.8
Pentane	Sigma-Aldrich	> 99.0
Isooctane	Sigma-Aldrich	> 99.5
Acetonitrile	VWR	> 99.9
Gases		
Helium	Air Liquide	99.9999
Nitrogen	Air Liquide	99.999
Methane	Air Liquide	99.995
Argon	Air Liquide	99.9999

Analytical procedures

Extractions

Sample extractions were realised using pressurized solvent extraction (Dionex, ASE 200) with CH2Cl2 as solvent. Extraction procedure was the following: 33 mL cells at 120 °C, 140 bars, 3 cycles of 6 minutes, flush 50 % and purge 120 sec.

NPAH and OPAH analyses

Prior to analyses, extracts were purified on solid phase extraction (SPE) (alumina and silica (Upti-clean Aln 500 mg/3 mL, interchim and Upti-clean Si-S 500 mg/3 mL, Interchim)) using a protocol described in a previous publication (Albinet et al., 2006). After purification, extracts were evaporated under argon stream near to dry and dissolved in isooctane.

NPAHs and OPAHs were analysed by GC/MS, using a Perkin-Elmer Clarus 500 coupled with a Perkin-Elmer Turbomass gold in the NICI mode in selective ion monitoring mode (Albinet et al., 2006). The column used was a DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm film thickness, Agilent J&W). Program settings were as follow: gas flow at 1.2 mL min^{-1}, cool splitless injection (40 to 320°C) of 1 µL, and transfer line at 300 °C. The initial oven temperature was 60°C for 2 min, then increasing at 45°C min^{-1} until 150°C for 5 min; and 5°C min^{-1} to 300°C for 7 min. Total run time was 46 min. MS parameters were as follow: electron energy 45 eV; source temperature 150°C; methane was used as the reagent gas for NICI. Monitored ions and deuterated standards were listed in Table S2.

Table S3. Selected ion monitoring conditions for OPAHs and NPAHs.

Compounds	Monitored ions (m/z)	Dwell time (s)	Labelled internal standards	Monitored ions (m/z)	Dwell time (s)
		OPAHs			
1-Naphthaldehyde	156	0.08	Anthraquinone-d8	216	0.08
9-Fluorenone	180	0.04	Anthraquinone-d8	216	0.08
9-Phenanthrenecarboxaldehyde	206	0.08	Anthraquinone-d8	216	0.08
9,10-Anthraquinone	208	0.04	Anthraquinone-d8	216	0.08
1,4-Anthraquinone	208	0.04	Anthraquinone-d8	216	0.08
Benzo[a]fluorenone	230	0.04	Anthraquinone-d8	216	0.08
Benzo[b]fluorenone	230	0.04	Anthraquinone-d8	216	0.08
Benzanthrone	230	0.04	Anthraquinone-d8	216	0.08
Benz[a]anthracen-7,12-dione	258	0.08	Anthraquinone-d8	216	0.08
		NPAHs			
1-Nitronaphthalene	173	0.08	1-Nitronaphtalene-d7	180	0.04
2-Nitronaphthalene	173	0.08	1-Nitronaphtalene-d7	180	0.04
2-Nitrofluorene	211	0.08	2-Nitrofluorene-d9	220	0.08
9-Nitroanthracene	223	0.04	2-Nitrofluorene-d9	220	0.08
9-Nitrophenanthrene	223	0.04	2-Nitrofluorene-d9	220	0.08
3-Nitrophenanthrene	223	0.04	2-Nitrofluorene-d9	220	0.08
2+3-Nitrofluoranthene[a]	247	0.08	3-Nitrofluoranthene-d9	256	0.08
1-Nitropyrene	247	0.08	3-Nitrofluoranthene-d9	256	0.08
2-Nitropyrene	247	0.08	3-Nitrofluoranthene-d9	256	0.08
4-Nitropyrene	247	0.08	3-Nitrofluoranthene-d9	256	0.08
1-Nitropyrene-d9	256	0.08	3-Nitrofluoranthene-d9	256	0.08
7-Nitrobenz[a]anthracene	273	0.08	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
6-Nitrochrysene	273	0.08	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
1,3-Dinitropyrene	292	0.04	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
1,6-Dinitropyrene	292	0.04	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
1,8-Dinitropyrene	292	0.04	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
1-Nitrobenzo[a]pyrene	297	0.08	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
3-Nitrobenzo[a]pyrene	297	0.08	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
6-Nitrobenzo[a]pyrene	297	0.08	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08

[a] The separation of these two isomers could not be achieved on the DB-5MS column.

Additional figures

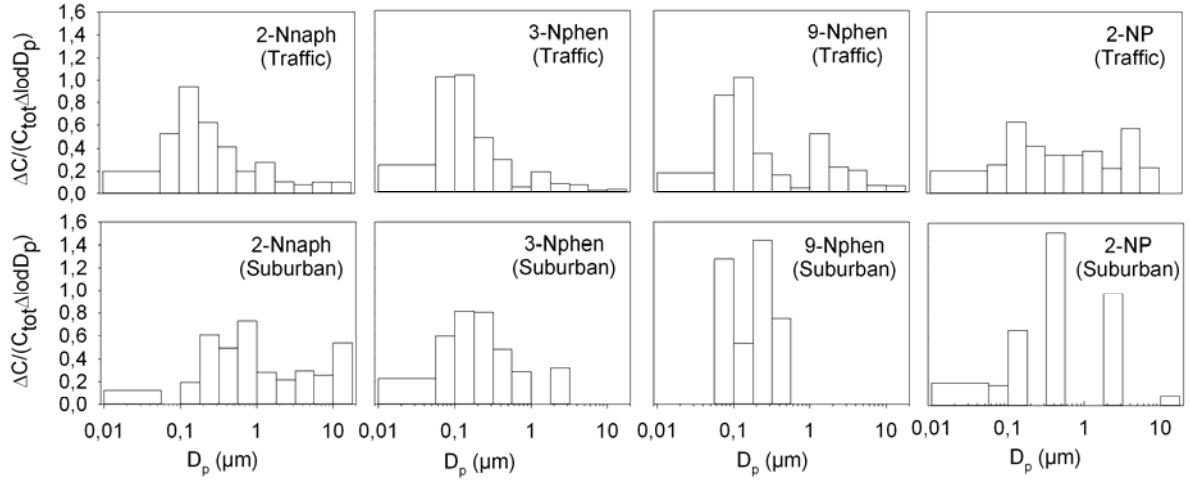


Figure. S1. Particle size distributions of 2-nitronaphthalene (2-Nnaph), 9-nitrophenanthrene (9-Nphen), 3-nitrophenanthrene (3-Nphen) and 2-nitropyrene (2-NP) at the traffic and suburban sites.

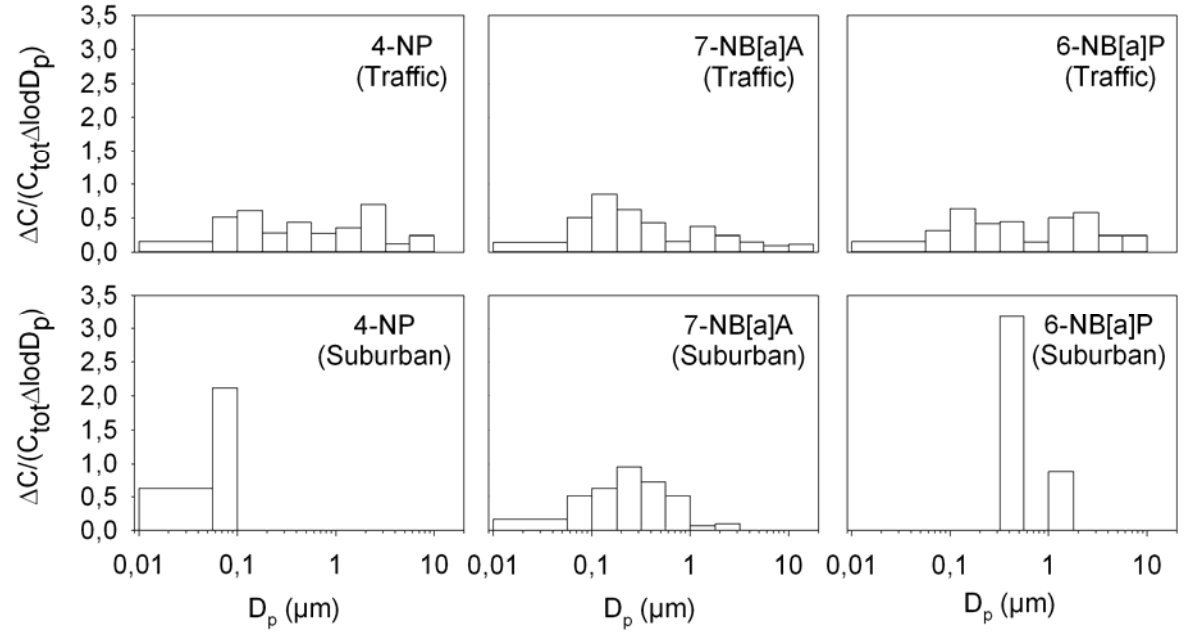


Figure. S2. Particle size distributions of 4-nitropyrene (4-NP), 7-nitrobenz[a]anthracene (7-NB[a]A) and 6-nitrobenzo[a]pyrene (6-NB[a]P) at the traffic and suburban sites.

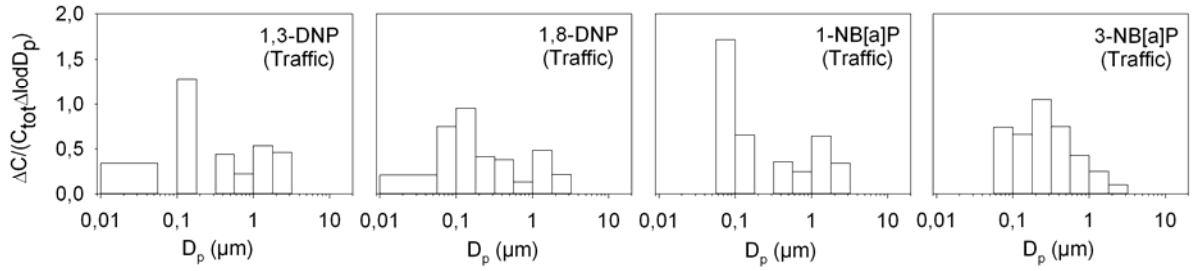


Figure. S3. Particle size distributions of 1,3-dintropyrene (1,3-DNP), 1,8-dintropyrene (1,8-DNP), 1-nitrobenzo[a]pyrene (1-NB[a]P) and 3-nitrobenzo[a]pyrene (3-NB[a]P) at the traffic suburban sites. Missing graphs correspond to the compounds not quantified.

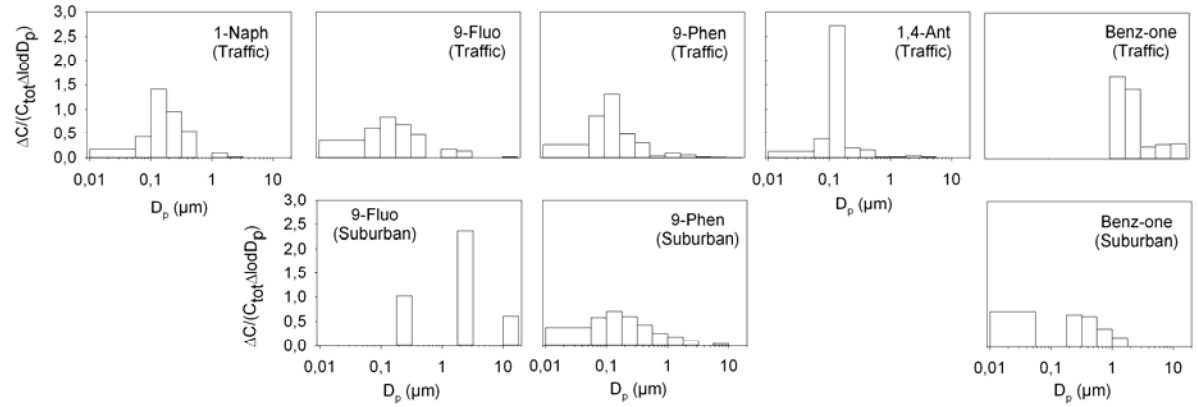


Figure. S4. Particle size distributions of 1-naphthaldehyde (1-Naph), 9-fluorenone (9-Fluo), 9-phenanthrenecarboxaldehyde (9-Phen), 1,4-anthraquinone (1,4-Ant) and benzanthrone (Benz-one) at the traffic and suburban sites. Missing graphs correspond to the compounds not quantified.

References

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., and Villlenave, E.: Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation, Journal of Chromatography A, 1121, 106-113, 2006.

CHAPITRE 4 : SYNTHESE

Tableau IV-2 : Liste des HAP, NHAP et OHAP étudiés, abréviation et masse moléculaire

Composés	Abréviation	Masse Moléculaire (M) ($g.mol^{-1}$)
HAP		
Naphtalène	Naph	128
Fluorène	Flu	166
Phenanthrène	Phe	178
Anthracène	Ant	178
Fluoranthène	Flt	202
Pyrène	Pyr	202
Benzo[a]anthracène	B[a]A	228
Chrysène	Chr	228
Benzo[e]pyrène	B[e]P	252
Benzo[b]fluoranthène	B[b]F	252
Benzo[k]fluoranthène	B[k]F	252
Benzo[j]fluoranthène	B[j]F	252
Benzo[a]pyrène	B[a]P	252
Dibenzo[a,h]anthracène	D[a,h]A	278
Benzo[g,h,i]perylène	B[g,h,i]P	276
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	In[1,2,3-cd]P	288
OHAP		
1-naphtaldéhyde	1-Naph	156
9-Fluorénone	9-Fluo	180
9-Phénanthrènecarboxaldéhyde	9-Phen	206
9,10-Anthraquinone	9,10-Ant	208
1,4-Anthraquinone	1,4-Ant	208
Benzo[a]fluorénone	B[a]Fone	230
Benzo[b]fluorénone	B[b]Fone	230
Benzanthrone	Benz-one	230
Benz[a]anthracène-7,12-dione	B[a]A-7,12-dione	258
NHAP		
1-Nitronaphtalène	1-Nnaph	173
2-Nitronaphtalène	2-Nnaph	173
2-Nitrofluorène	2-Nfluo	211
9-Nitroanthracène	9-NA	223
9-Nitrophenanthrène	9-Nphen	223
3-Nitrophenanthrène	3-Nphen	223
3+2-Nitrofluoranthène[a]	3+2-Nflt	247
1-Nitropyrène	1-NP	247
2-Nitropyrène	2-NP	247
4-Nitropyrène	4-NP	247
7-Nitrobenz[a]anthracène	7-NB[a]A	273
6-Nitrochrysène	6-NChr	279
1,3-Dinitropyrène	1,3-DNP	292
1,6-Dinitropyrène	1,6-DNP	292
1,8-Dinitropyrène	1,8-DNP	292
1-Nitrobenzo[a]pyrène	1-NB[a]P	297
3-Nitrobenzo[a]pyrène	3-NB[a]P	297
6-Nitrobenzo[a]pyrène	6-NB[a]P	297

[a] composés non séparés sur la colonne utilisée (DB5-MS)

I. CONTEXTE – OBJECTIFS

Afin de faciliter la lecture de cette synthèse le Tableau V-1 reprend les différents composés étudiés, leurs abréviations, ainsi que leurs masses moléculaires.

La pollution particulaire constitue un enjeu grandissant de ces dernières années. En effet, les particules atmosphériques peuvent avoir des conséquences néfastes sur l'environnement et sur la santé. Les effets sur la santé dus aux particules sont induits par les particules elles-mêmes mais également, par les polluants adsorbés à leur surface. Parmi ces polluants, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) constituent une famille très étudiée en raison de leur caractère cancérigène et/ou mutagène avéré. Seize de ces HAP ont d'ailleurs été classés comme polluants prioritaires par l'US-EPA[3]. En Europe, sept HAP font l'objet d'une surveillance dans l'air ambiant (Directive européenne 2004-107-CE)[4] et le benzo[a]pyrène (B[a]P) a été choisi comme composé représentatif du mélange des HAP en lien avec sa très grande toxicité (classé 1 par l'IARC[5]). Une valeur cible de 1 $ng.m^{-3}$ en moyenne annuelle sur la fraction PM_{10} a ainsi été définie.

Les HAP peuvent subir des dégradations par réaction avec les oxydants atmosphériques (O_3, NO_x, OH) ou avec la lumière solaire, conduisant à la formation de dérivés oxygénés (OHAP) et nitrés (NHAP). De plus, les dérivés nitrés et oxygénés des HAP sont également émis directement par les combustions à l'instar de leurs HAP parents. La réactivité des HAP peut avoir lieu dans l'atmosphère mais également au cours de la phase d'échantillonnage des particules. De ce fait, deux problématiques émergent avec, d'une part, le fait que les dérivés des HAP sont des composés qui semblent plus toxiques que leurs HAP parents, ces derniers ne nécessitant pas d'activation enzymatique pour agir sur l'organisme (Durant et al., 1996; Durant et al., 1998; Lundstedt et al., 2007) et d'autre part, un biais lié à leur prélèvement. En effet, si la dégradation des HAP a lieu durant la phase de d'échantillonnage, induisant donc une formation de OHAP et NHAP, cet artefact de prélèvement peut conduire à une sous-estimation des niveaux de concentrations atmosphériques des HAP qui est à prendre en compte d'un point de vue réglementaire. Ainsi, une connaissance approfondie des concentrations, de l'origine, du devenir et des processus de formation des dérivés nitrés et oxygénés des HAP dans l'air ambiant est indispensable et indissociable de l'étude de leur impact sanitaire et de la surveillance des

[3] US Environmental Protection Agency

[4] DIRECTIVE 2004/107/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant

[5] International Agency for Research on Cancer

HAP d'un point de vue réglementaire.

Cependant, bien que leur caractère toxique soit avéré, le nombre d'études traitant des dérivés oxygénés et nitrés des HAP reste relativement faible. Pour les NHAP, les études réalisées dans différentes régions du globe montrent que leurs concentrations (phases gazeuse et particulaire) sont très variables (de l'ordre de 0,1 à 100 $pg.m^{-3}$) et dépendent notamment de la typologie du site de mesure (Hayakawa et al., 1995b; Feilberg et al., 2001; Feilberg et Nielsen, 2001; del Rosario Sienra et Rosazza, 2006; Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008b; Valle-Hernandez et al., 2010; Wang et al., 2011a et références citées). Ces concentrations couramment rencontrées sont un à deux ordres de grandeurs plus basses que celles des HAP. La distribution granulométrique de ces NHAP est par ailleurs renseignée dans quelques études (Hayakawa et al., 1995a; Hayakawa et al., 1995b; Cecinato et al., 1999; Jinhui et Lee, 2000; Kawanaka et al., 2004; Albinet et al., 2008a; Kawanaka et al., 2008; Ladji et al., 2009; Di Filippo et al., 2010; Teixeira et al., 2011). Comme pour les concentrations atmosphériques, la distribution en taille des NHAP est assez inégale et fonction du site de prélèvement, du NHAP considéré et de la saison de prélèvement.

La formation des NHAP a également été étudiée en laboratoire. Ces études ont permis de proposer des mécanismes de formation faisant intervenir différents oxydants atmosphériques. Néanmoins, la majorité de ces études ont été réalisées en phase gazeuse (Pitts Jr et al., 1978; Atkinson et al., 1989; Atkinson et al., 1990; Atkinson et Arey, 1994; Helmig et Harger, 1994; Wang et al., 2007; Lee et Lane, 2010) et ne sont donc pas systématiquement transposables à la phase particulaire, qui est au centre de cette étude. De plus, les études menées en phase particulaire ont pour la plupart été réalisées sur des particules modèles (silice, alumine, acide azélaïque, graphite…), sur lesquelles un, ou un mélange de HAP a été déposé à leur surface (Pöschl et al., 2000; Esteve et al., 2003; Perraudin et al., 2005; Kwamena et al., 2007; Miet et al., 2009a; Miet et al., 2009c; Miet et al., 2009b; Carrara et al., 2010; Cazaunau et al., 2010; Zhang et al., 2011 et références citées) ou par ajout d'oxydant pendant la phase de prélèvement (Lindskog, 1983; Vaeck et Cauwenberghe, 1984). Ces études bien que se rapprochant des conditions atmosphériques, ne traduisent donc pas à l'identique les réactions pouvant avoir lieu dans l'air ambiant.

La réactivité chimique des NHAP a également été étudiée dans des conditions plus ou moins proches de la réalité, mais reste concentrée sur un nombre assez faible de composés (Grosjean et al., 1983; Atkinson et al., 1989; Lee et al., 1989; Fan et al., 1996b; Feilberg et al., 1999; Miet et al., 2009a; Miet et al., 2009c; Miet et al., 2009b; Zhang et al., 2011).

Les OHAP sont bien moins documentés. Ainsi, les concentrations atmosphériques (de l'ordre de 1 ng.m^{-3}) et la distribution granulométrique semblent comme pour les NHAP, être étroitement liées à la typologie du site de prélèvement (Koenig et al., 1983; Wilson et al., 1995; Allen, 1997; Allen et al., 1997; Niederer, 1998; Schnelle-Kreis et al., 2001; Fernandez et al., 2002; Liu et al., 2006; Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008b; Eiguren-Fernandez et al., 2008a; Eiguren-Fernandez et al., 2008b; Andreou et Rapsomanikis, 2009; Ladji et al., 2009; Kojima et al., 2010; Wang et al., 2011a; Wingfors et al., 2011).

La formation de certains OHAP en phase hétérogène a été observée dans différentes études (Letzel et al., 1999; Perraudin, 2004; Gao et al., 2009), principalement en présence d'ozone. Les études traitant de la réactivité chimique des OHAP sont également assez rares, et à notre connaissance, seuls 2 équipes ont réalisé des expériences au cours desquelles des particules recouvertes de OHAP ont été exposées à des oxydants, afin d'étudier leur dégradation ou formation (Miet, 2008; Miet et al., 2009b; Zhang et al., 2011).

Ainsi, le travail mené ici, réalisé en collaboration avec le Laboratoire de Physico et Toxico-Chimie de l'environnement (LPTC) de l'Université de Bordeaux, combine deux approches complémentaires : des études de réactivité en atmosphère contrôlée (laboratoire) et des études de terrain (atmosphère naturelle).

L'objectif de ce travail réside donc dans la caractérisation des concentrations particulaires en OHAP et NHAP dans l'air ambiant sur des sites de typologies différentes (trafic, urbain et périurbain) en incluant l'étude de leur distribution en taille, afin de comprendre leurs origines et donc leurs comportements dans l'atmosphère (formation/dégradation). Ceci en combinant deux approches complémentaires : des études en laboratoire afin de simuler les réactions atmosphériques et des études de terrain permettant de caractériser les dérivés de HAP. Les résultats obtenus lors des études de réactivité ont ainsi pu être utilisés pour la compréhension des études de terrain, et inversement.

II. METHODOLOGIE EMPLOYEE

Pour la réalisation des études de réactivité en laboratoire et afin de travailler avec des supports les plus proches de la réalité, des filtres chargés en particules issues d'un prélèvement effectué dans l'air ambiant ont été utilisés. En effet, le nombre réduit des travaux existants concernant ce type d'approche, ainsi que le souhait de refléter au mieux les réactions atmosphériques ont motivé ce choix.

Ainsi, les particules collectées sur un filtre issus de prélèvements dans l'air ambiant ont été exposées à différents oxydants (O_3, OH, NO_2/O_3), selon le protocole développé au cours de précédents travaux réalisés à l'Université de Bordeaux (Esteve, 2002; Perraudin, 2004). Ceci afin d'étudier dans des conditions contrôlées la dégradation/formation par réaction hétérogène des HAP et de leurs dérivés.

Pour ce faire, deux types de réacteurs ont été utilisés. Pour les essais en présence d'ozone seul et d'ozone couplée au dioxyde d'azote, un réacteur quasi-statique a été employé, alors qu'un réacteur à écoulement a été utilisé, pour ceux exposant des particules aux radicaux hydroxyles.

En parallèle à ces essais de réactivité, des prélèvements ont été réalisés sur différents sites, au cours de trois campagnes de terrain. La première campagne s'est déroulée à Grenoble sur un site urbain pendant l'hiver 2009. Ces prélèvements ont été réalisés dans le cadre du programme de recherche FORMES (Fraction ORganique de l'aérosol urbain : Méthodologie d'Estimation des Sources), dont l'objectif était d'évaluer les principales méthodologies utilisées pour l'identification des sources de la phase particulaire.

La deuxième campagne de terrain a été effectuée en juillet 2009 sur un site périurbain situé au sud-ouest de Paris (Palaiseau), dans le cadre du programme de recherche MEGAPOLI (Megacities Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLlution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation). La troisième et dernière campagne de prélèvement s'est déroulée en septembre 2010 sur un site trafic de l'Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air en Ile-de-France (AIRPARIF), situé sur le périphérique de Paris (Porte d'Auteuil). Cette campagne avait pour objectif de caractériser les émissions liées au trafic, mais également de collecter de grandes quantités de particules, afin de les utiliser pour les essais de réactivité.

Trois types de préleveurs ont été déployés au cours de ces campagnes de terrain :

- des préleveurs automatiques haut débit équipés de têtes de prélèvement PM_{10}, ont été utilisés afin de mesurer les concentrations en HAP et dérivés. Un des préleveurs a été équipé d'une tête spécifique permettant d'installer un dénudeur à ozone, afin de piéger l'ozone en amont du filtre de prélèvement,
- un impacteur en cascade permettant de trier les particules en douze gammes de taille, afin d'établir les profils granulométriques des NHAP et OHAP,
- un préleveur très haut débit (Graseby, Andersen) équipé d'une tête de prélèvement PM_{10}, permettant de collecter de grandes quantités de matière particulaire, pour les essais en réacteur.

Le protocole analytique employé a été adapté à partir de celui développé par Albinet et al., (2006). Les échantillons sont extraits au dichlorométhane, par extraction sous fluide pressurisé, puis analysés par HPLC/Fluorescence pour le HAP et par GC/MS-NICI, après purification liquide/solide pour les OHAP et NHAP. Le choix d'une analyse ciblée de composés sélectionnés a été fait, ainsi la détection en mode SIM (selected ion recording) a été préférée à un balayage de l'ensemble des rapports de masses, afin d'obtenir une sensibilité accrue. Dans un souci d'assurance qualité des données produites lors de ces essais, et profitant de l'expérience française dans la surveillance des HAP dans l'air ambiant, la détermination des incertitudes liées au protocole de prélèvement et d'analyse des dérivés de HAP, mis en œuvre pour cette étude a été effectuée. A notre connaissance, il s'agit bien de la première fois qu'un tel calcul est effectué pour les dérivés de HAP. Les incertitudes ont donc été calculées selon l'approche GUM préconisée par le LCSQA dans le cadre de la surveillance réglementaire des HAP (Macé et al., 2010). Les résultats obtenus s'échelonnent entre 51 et 308 %, selon le dérivé de HAP considéré. L'extraction, ainsi que l'analyse représentent 90 % du budget global d'incertitude, en raison notamment de la difficulté à trouver des matériaux de référence certifiés pour les dérivés des HAP. En effet, ces valeurs élevées sont dues en grande partie à la composante concernant l'efficacité de récupération des matériaux de référence. Bien que ces valeurs puissent paraître élevées, elles ont été calculées pour des composés dont les concentrations sont de l'ordre du $pg.m^{-3}$. Pour rappel, une incertitude de 50 % est imposée par la directive européenne pour le B[a]P à sa valeur cible (1 $ng.m^{-3}$).

III. ETUDE DE LA REACTIVITE DES HAP ET DE LEURS DERIVES OXYGENES ET NITRES EN LABORATOIRE

La dégradation des HAP et de leurs dérivés n'a, à notre connaissance, jamais été étudiée sur des particules naturelles (collectées sur un filtre issues de prélèvements dans l'air ambiant). L'objectif ici n'était pas d'évaluer les cinétiques de dégradation ou formation des composés suivis, mais plutôt d'obtenir, en première approche, la validation de la faisabilité de ce type d'expérimentations (qui pourra donc être mise en œuvre lors de futurs travaux). De plus, les premières conclusions quant aux différences entre les observations réalisées ici et les résultats obtenus par différents auteurs sur des particules modèles ont pu être dégagées.

III.1. LES RÉACTIONS EN PRÉSENCE D'OZONE

Les échantillons d'air ambiant, et donc les particules collectées ont été introduites dans un réacteur quasi-statique et exposées à une concentration d'ozone de 1×10^{14} molécules.cm^{-3}, pour des durées d'exposition allant de 5 à 60 minutes.

Les résultats obtenus ont montrés que la plupart des HAP présentent un comportement quasi-similaire vis-à-vis de l'ozone. A quelques exceptions près, les HAP sont relativement stables les dix premières minutes suivant l'introduction de l'ozone, puis se dégradent pour atteindre un plateau se situant entre 70 et 80 % de produit restant (Figure III-1). Conformément à toutes les études portant sur la réactivité des HAP avec l'ozone, les résultats obtenus ici ont montré que le B[a]P était le HAP le plus rapidement dégradé et de la manière la plus importante. En effet, sa concentration diminue dès l'introduction d'ozone dans le réacteur pour atteindre un plateau à moins de 50 % de produit restant en 30 minutes. Il apparaît donc comme le HAP le plus réactif vis-à-vis de l'ozone, comme proposé dans des études précédentes (Lee-Ruff et al., 1986; Ishii et al., 2000; Pöschl et al., 2001; Perraudin et al., 2007b; Menichini, 2009 et références incluses), ce qui est particulièrement problématique vis-à-vis de son choix dans la directive européenne réglementant les HAP. Pour les autres HAP, le décalage observé entre l'introduction de l'ozone et le début de la dégradation peut être attribué d'une part, à un problème d'accessibilité des HAP vis-à-vis de l'oxydant et d'autre part, à la compétition de réaction entre le B[a]P et les autres HAP vis-à-vis de l'ozone. Le B[a]P étant plus réactif, il réagit préférentiellement puis ensuite les autres HAP en présence réagissent.

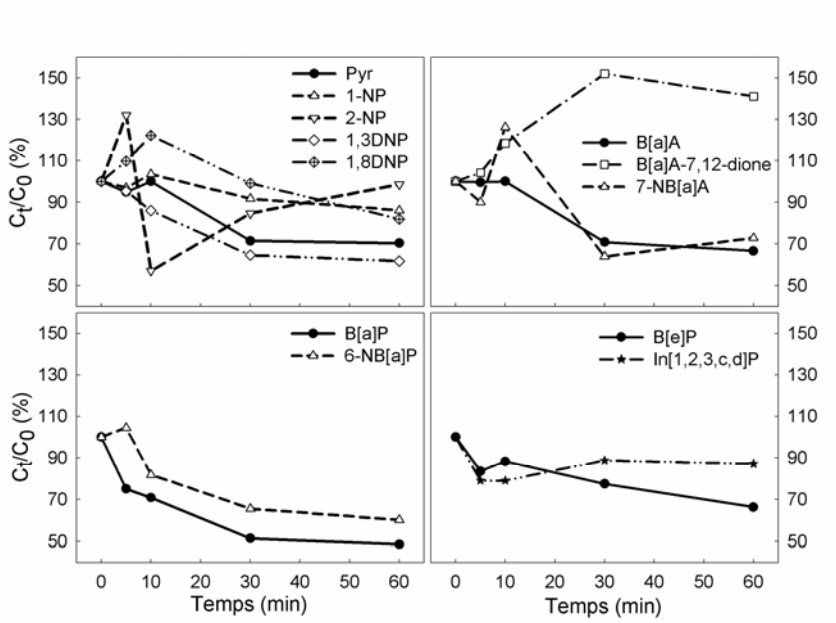


Figure III-1 : Exposition de particules naturelles à l'ozone ([O_3] = 1 × 10^{14} molécules.cm^{-3}). Evolution temporelle des concentrations normalisées (Ct/C_0) en HAP, NHAP et OHAP (valeurs médianes, n = 3)

Il est important de noter également, que dans cet essai, le B[e]P et l'In[1,2,3-cd]P généralement décrit comme des composés relativement stables (Butler et Crossley, 1981; Nielsen, 1984) sont dégradés dès l'introduction d'ozone, indiquant finalement une réactivité relativement importante. En effet, dans le cas du B[e]P, 30 % de la quantité initiale avait réagit dans les conditions expérimentales au bout de 60 minutes d'exposition, illustrant donc la réactivité importante de ce composé.

Ces dégradations des HAP se traduisent en partie par une formation significative de dérivés oxygénés (OHAP) et notamment de cétones, avec par exemple des formations de l'ordre de 30 % en 9-fluorénone, 9,10-anthraquinone et B[a]A-7,12-dione. Néanmoins, les quantités de HAP parents dégradées ne suffisent pas à expliquer systématiquement la totalité de la quantité de OHAP formée. Pour expliquer cette différence, l'hypothèse de l'oxydation des HAP méthylés peut être évoquée compte tenu du fait que ces composés ont été identifiés en quantités non négligeables dans les fumées d'échappement de véhicules diesel et essences (Schauer et al., 2002). De façon contraire, dans certains cas spécifiques, la quantité de OHAP formée est insuffisante pour expliquer la dégradation du HAP parent (cas de la B[a]A-7,12-dione). Cette observation semble indiquer, soit la dégradation des OHAP formés, soit la formation directe de produits n'ayant pas été étudiés ici. Dans les deux cas, l'étude d'autres produits de dégradation s'avère nécessaire, tels que par exemple l'acide 2-(2-formyl)phényl-3-naphthoique ou l'hydroxybenz[*a*]anthrone, identifiés par d'autres auteurs (Gao et al., 2009), lors de l'exposition du B[a]A en présence d'ozone.

Bien qu'aucune espèce azotée (incluant les oxydes d'azote) ne fût présente dans le réacteur, la formation de certains NHAP a pu être observée. Une hypothèse probable pour expliquer ces résultats est la réaction de l'ozone avec la matière organique azotée associée aux particules atmosphériques (amines, acides aminés, urée…) (Cape et al., 2011; Ge et al., 2011), qui peut conduire à la formation *in situ* d'espèces nitrés réactives (NO_x, nitrates, nitrites) (Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000; Zhang et Anastasio, 2003; Zahardis et al., 2008; Baduel et al., 2011). Ces espèces ainsi formées pourront réagir avec les HAP présents et former des NHAP après activation de la réaction par l'ozone (Schauer et al., 2004).

Enfin, comme mentionné précédemment, la dégradation des dérivés de HAP doit aussi être considérée. Ainsi, la plupart des NHAP sont dégradés lorsqu'ils sont exposés à l'ozone (60 à 70 %, de produits restant au bout de 60 minutes). Au cours de ces essais, une dégradation du 1-nitropyrène plus faible que celle observée avec des particules modèles de silice (Miet et al., 2009b) a été constatée. De plus, la 9,10-anthraquinone est également dégradée, ce qui est en contradiction au regard des résultats antérieurs obtenus avec des particules modèles de silice (Miet, 2008).

L'ensemble de ces observations permet de montrer l'importance de la nature du substrat, ainsi que de l'état de mélange (composés adsorbés en surface ou au cœur de la particule), dans les processus de réactivité hétérogène des HAP et confirme donc que la méthodologie employée ici, à savoir l'utilisation de particules naturelles, est pertinente et permet d'apporter des informations totalement nouvelles.

III.2. LES RÉACTIONS EN PRÉSENCE DE RADICAUX HYDROXYLES

Les réactions en présence de radicaux hydroxyles ont été réalisées dans un réacteur à écoulement, en exposant les particules naturelles d'air ambiant (exposition du filtre de collecte) à une concentration en OH de l'ordre de 6×10^{11} molécules.cm^{-3}, pour des durées allant de 5 à 60 minutes.

Les résultats obtenus ici ont permis de montrer que les HAP sont dégradés de façon presque équivalente par le radical hydroxyle (entre 70 et 90 % de produit restant à 60 minutes d'exposition) (Figure III-2). Ainsi, il semble que contrairement au cas de l'ozone, les différences de réactivité et d'accessibilité des radicaux hydroxyles soient peu significatives (Esteve et al., 2006), certainement en raison de son fort potentiel oxydant.

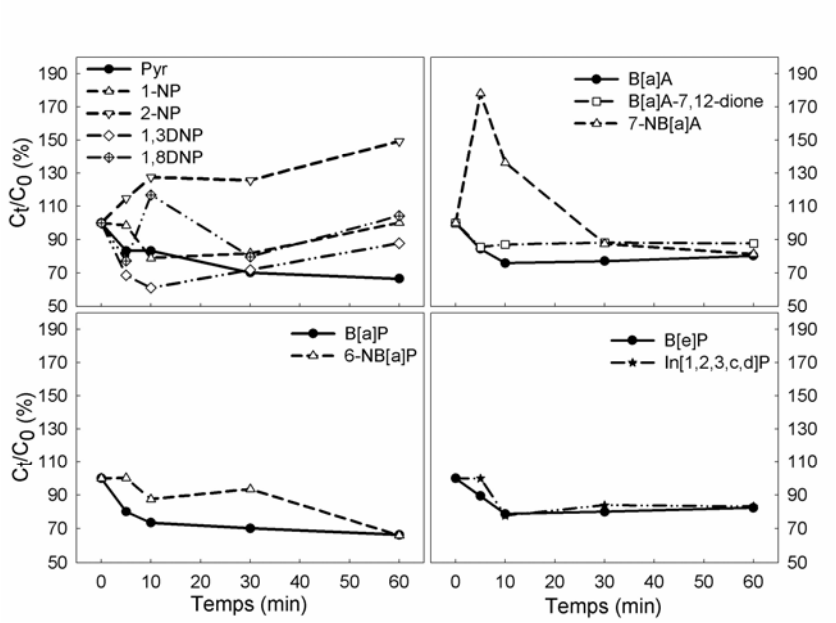


Figure III-2 : Exposition de particules naturelles à l'ozone ([OH] = 1 × 10^{12} molécules.cm^{-3}). Evolution temporelle des concentrations normalisées (C_t/C_0) en HAP, NHAP et OHAP (valeurs médianes, n = 3)

La réaction des HAP avec OH conduit à la formation de NHAP. Effectivement, la formation de certaines espèces (e.g. 2-nitrofluorène, 2+3-nitrofluoranthène, 7-nitrobenz[a]anthracène…) a clairement été observée. Dans le cas de nos expérimentations, le dioxyde d'azote utilisé pour générer les radicaux hydroxyles dans le protocole expérimental réagit avec les HAP après initiation de la réaction par le radical OH (Atkinson et Aschmann, 1987; Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 1997; Sasaki et al., 1997; Esteve, 2002). Par exemple, la formation significative de 2-nitropyrène (+ 50 %) a été observée et est totalement anti-corrélée avec la dégradation du pyrène (R^2 = 0,80), bien qu'elle ne permette d'expliquer que 1 % de la quantité de pyrène dégradée. L'observation de la formation de 2-nitropyrène mais aussi de 2+3-nitrofluoranthène en phase hétérogène (2-nitrofluoranthène considéré majoritaire vis-à-vis du 3-nitrofluoranthène dans l'air ambiant ; Bamford et Baker, 2003) sont des résultat importants, car ces composés sont décrits dans la littérature comme seulement formés en phase gazeuse. Ils sont d'ailleurs utilisé comme marqueurs des réactions de nitrations en phase gazeuse (Ciccioli et al., 1996; Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008b), et les résultats obtenus remettent donc en question cet état de fait. De plus, la formation de 2-nitropyrène est en désaccord avec de précédentes études qui indiquaient que le 1-nitropyrène était le seul isomère formé par la dégradation du pyrène en phase particulaire (Wang et al., 1999; Miet et al., 2009a; Zhang et al., 2011).

De façon générale, les résultats obtenus ont également permis de montrer que les OHAP sont presque tous dégradés en présence d'OH, à l'exception de la benzanthrone,

alors que le comportement de chaque NHAP est très différent vis-à-vis des radicaux hydroxyles.

Enfin, comme pour les réactions en présence d'ozone, les dérivés des HAP étudiés n'ont pas été observés en quantités suffisantes pour justifier la totalité des HAP dégradés. D'autres produits non identifiés dans cette étude doivent être formés, tels que des HAP hydroxylés, par exemple (Bertram et al., 2001; Esteve et al., 2003).

III.3. LES RÉACTIONS EN PRÉSENCE D'OZONE ET DE DIOXYDE D'AZOTE

Afin de se rapprocher au plus près des conditions atmosphériques, des essais mettant en présence plusieurs oxydants (ici ozone et dioxyde d'azote) ont été réalisés.

Les filtres chargés de particules collectées dans l'air ambiant ont donc été exposés dans un réacteur quasi-statique à des quantités d'ozone et de dioxyde d'azote de 1×10^{14} molécules.cm^{-3}. Compte tenu que ces deux oxydants réagissent rapidement l'un avec l'autre, ils ont été introduits dans le réacteur de façon alternative. Ainsi, chacun des temps d'expositions (de 10 à 60 minutes) ont été divisés en quatre avec l'introduction successive de NO_2 puis O_3. A titre d'exemple sur le temps d'exposition de 60 minutes, l'ozone a été introduit les 15 premières minutes, puis le dioxyde d'azote, les 15 minutes suivantes, et ainsi de suite. Chaque oxydant a été introduit en premier, sur au moins un des triplicats, afin de s'affranchir d'un éventuel effet d'initiation de la réaction par un des deux oxydants.

Ainsi, dans ces conditions, la plupart des HAP sont dégradés (45 à 85 % de produit restant, Figure III-3). A l'exception du fluorène, tous les HAP n'ont pas atteint de plateau de concentration après soixante minutes d'exposition. Comme pour les réactions en présence d'ozone, le B[a]P apparaît comme étant le HAP le plus réactif. De plus, dans ce cas également, une dégradation importante du B[e]P et de l'In[1,2,3,cd]P a été observée (entre 60 et 80 % de produit restant).

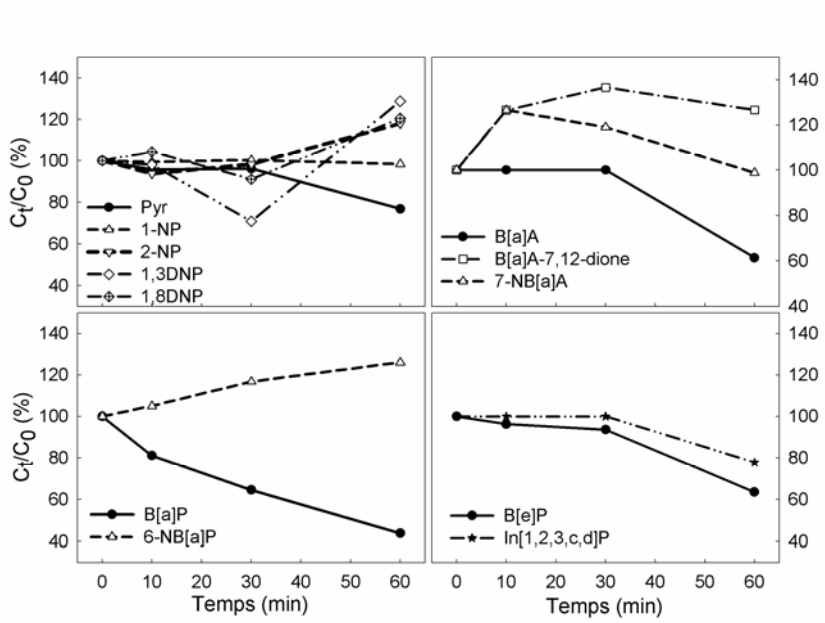


Figure III-3 : Exposition de particules naturelles à l'ozone et au dioxyde d'azote ([O_3], [NO_2] = 1 × 10^{12} molécules.cm^{-3}). Evolution temporelle des concentrations normalisées (C_t/C_0) en HAP, NHAP et OHAP (valeurs médianes, n = 3)

La formation de plusieurs NHAP a été observée de manière significative (entre + 15 et + 70 %). Dans le cas particulier du pyrène, sa dégradation conduit exclusivement à la formation de 2-nitropyrène (+ 20 % ; R^2 = 0,87). Une fois de plus, ce résultat est en contradiction avec les études antérieures présentant le 1-nitropyrène comme le seul produit de dégradation par réaction hétérogène du pyrène avec NO_2, sur des particules de silice (Miet et al., 2009c). Ici encore, la nature du substrat, ainsi que l'état de mélange semblent être des facteurs déterminant dans la réactivité hétérogène des HAP. De la même manière qu'avec le radical OH, la formation importante de 2+3-nitrofluoranthène a été observée (+ 70 %) alors que ce composé est décrit comme uniquement formé par réaction homogène en phase gazeuse. Egalement, la formation majoritaire des 1,3- et 1,8-dinitropyrènes à partir de la dégradation du 1-nitropyrène a pu être mise en évidence lors de notre étude. De plus, ces composés présentent des anti-corrélations significatives avec la dégradation du 1-nitropyrène (R^2 = 0,58 et 0,76, pour le 1,3- et 1,8-dinitropyrène). Les quantités de dinitropyrènes formées permettent d'expliquer près de 50 % du 1-nitropyrène dégradé, confirmant que ces dérivés constituent les produits majoritaires de la réaction du 1-nitropyrène avec les oxydes d'azote (Miet et al., 2009c; Zhang et al., 2011).

Comme précédemment, la formation des dérivés des HAP étudiés, bien que corrélée avec la dégradation de leur HAP parent, ne permet pas de boucler le bilan de masse des HAP dégradés. Il est donc évident que d'autres composés que ceux quantifiés ici, et

identifiés par d'autres auteurs, sont formés. L'étude et l'identification des produits formés en utilisant le même type de méthodologie, à savoir l'utilisation d'échantillons de filtres de particules d'air ambiant exposés à divers oxydants en conditions contrôlées, constituent donc des perspectives majeures du travail réalisé ici.

III.4. CONCLUSIONS SUR LA RÉACTIVITÉ

Les résultats obtenus ici, démontrent ainsi la faisabilité d'expérimentation d'études de réactivé de filtres chargés de particules issus des prélèvements d'air ambiant. Ils constituent les premiers tests de dégradation/formation, en conditions contrôlées avec des particules naturelles, et ouvrent donc la voie à de nombreuses études futures. En effet, l'homogénéité des filtres prélevés sur le terrain (coefficient de variation = 3 - 8%, Leoz-Garziandia et al., 2010), a permis de réaliser des essais en triplicat, afin de s'assurer d'une répétabilité convenable des résultats obtenus permettant ainsi leur validation (aux incertitudes liées à l'analyse près).

Les principaux résultats obtenus dans ces conditions expérimentales sont :

- La dégradation importante des HAP a été confirmée en présence d'oxydants atmosphériques. Le B[a]P apparaît comme étant le HAP le plus réactif quelque soit l'oxydant considéré. Ce résultat est en totale adéquation avec de nombreuses études réalisées dans des conditions expérimentales variées (Lee-Ruff et al., 1986; Ishii et al., 2000; Pöschl et al., 2001; Perraudin et al., 2007b; Menichini, 2009 et références incluses). Néanmoins l'étude d'autres produits d'oxydation s'avère nécessaire afin de pouvoir boucler le bilan de masse de ce dernier. L'identification de B[a]P-diones a été réalisée au cours de ce travail, cependant leur présence n'a pas été confirmée. Une piste possible serait la quantification de dérivés dinitrés du B[a]P et d'hydroxy-B[a]P qui pourraient permettre d'expliquer la quantité de B[a]P dégradé (Ishii et al., 2000).
- La dégradation non négligeable des B[e]P et In[1,2,3-cd]P, composés décrits dans la littérature comme peu réactifs, a également été observée. Ces résultats remettent en question leur utilisation en tant que composé marqueur de source (Miguel et Pereira, 1989), par notamment l'étude de ratios de HAP caractéristiques historiquement utilisés à cet effet, et dont la pertinence a également été discutée par d'autres auteurs (Katsoyiannis et al., 2011).
- En présence d'ozone, une formation importante de cétones a été observée (9-fluorénone, 9,10-anthraquinone, benz[a]anthracène-7,12-dione…), bien que la quantité de HAP dégradée ne suffise pas systématiquement à expliquer ces

formations. Une autre source, telle l'oxydation des HAP méthylés pourrait, par exemple, participer à expliquer l'excédent de produits formés.

- La formation de NHAP observée en présence d'ozone bien qu'inattendue, pourrait être induite par réaction de la matière organique azotée présente sur les particules avec l'ozone, entraînant la formation d'espèces nitrées réagissant ensuite avec les HAP après initiation de la réaction par l'ozone.
- Contrairement aux études précédentes, le 1-nitropyrène n'apparaît pas comme le seul produit de dégradation par réaction hétérogène du pyrène, la formation de 2-nitropyrène ayant été observée. De plus, les 2-nitropyrène et 2-nitrofluoranthène ne semblent pas exclusivement formés en phase gazeuse, remettant en question leur utilisation comme marqueur des réactions de nitration en phase gazeuse.
- D'une manière générale, il apparaît que la nature des particules, ainsi que l'état de mélange (composés adsorbés en surface ou au cœur de la particule), sur lesquelles les HAP et leurs dérivés sont adsorbés apparaissent comme des facteurs déterminants de la réactivité de ces composés (Kwamena et al., 2007; Nguyen et al., 2009; Bedjanian et al., 2010) et confirme donc l'intérêt primordial de réaliser des études sur des particules naturelles.

Une fois cette dégradation ayant été confirmée sur des particules naturelles et représentatives de l'air ambiant, une autre question liée à la mesure même des concentrations des HAP dans l'air ambiant émerge : quel est le lieu de la réaction de dégradation ? Dans l'atmosphère ou sur le filtre de prélèvement durant la phase d'échantillonnage?

Afin de tenter de répondre à cette question, des dispositifs permettant de piéger les oxydants atmosphériques, et notamment l'ozone, en amont du filtre de prélèvement durant l'échantillonnage ont vu le jour sur le marché, à partir des années 2000. Il s'agit des dispositifs appelés « dénudeurs » ou « scrubbers ».

IV. ARTEFACTS DE PRELEVEMENT

Comme précisé précédemment, le B[a]P a été choisi en tant que composé représentatif de la famille des HAP dans l'air ambiant par la directive Européenne 2004/107/CE. Cependant, de nombreuses études (Lee-Ruff et al., 1986; Ishii et al., 2000; Pöschl et al., 2001; Perraudin et al., 2007a; Menichini, 2009), ainsi que les essais de réactivité réalisés au cours de ce travail de thèse ont confirmé la réactivité importante de ce composé vis-à-vis des oxydants atmosphériques. La dégradation du B[a]P pendant la phase de prélèvement a largement été étudiée depuis les années 1980 (e.g. Brorström et al., 1983; Lindskog, 1983; Schauer et al., 2003; Goriaux et al., 2006; Liu et al., 2006). Plusieurs paramètres peuvent avoir une influence non négligeable sur celle-ci (humidité relative, âge des particules, ensoleillement, taille des particules, durée du prélèvement, proximité des sources potentielles de HAP) (Menichini, 2009 et références incluses).

En dépit de l'imposition par la directive européenne d'effectuer des prélèvements de 24 heures pour la surveillance du B[a]P, afin de limiter cet artefact de prélèvement, lors de l'utilisation des préleveurs haut débit (également vrai avec des préleveurs bas-débit), le volume d'air traversant le filtre reste important vis-à-vis de la quantité de particules collectées, favorisant ainsi la mise en contact des HAP prélevés avec les oxydants atmosphériques dont l'ozone.

Afin de prévenir ces dégradations, des dénudeurs permettant de piéger certaines espèces en amont du filtre de prélèvement ont été développés. Un dénudeur est un dispositif qui permet de piéger les gaz, en amont du filtre de prélèvement, par diffusion de ceux ci vers les parois du dénudeur, tout en laissant transiter les particules jusqu'au filtre de collecte (Figure IV-1).

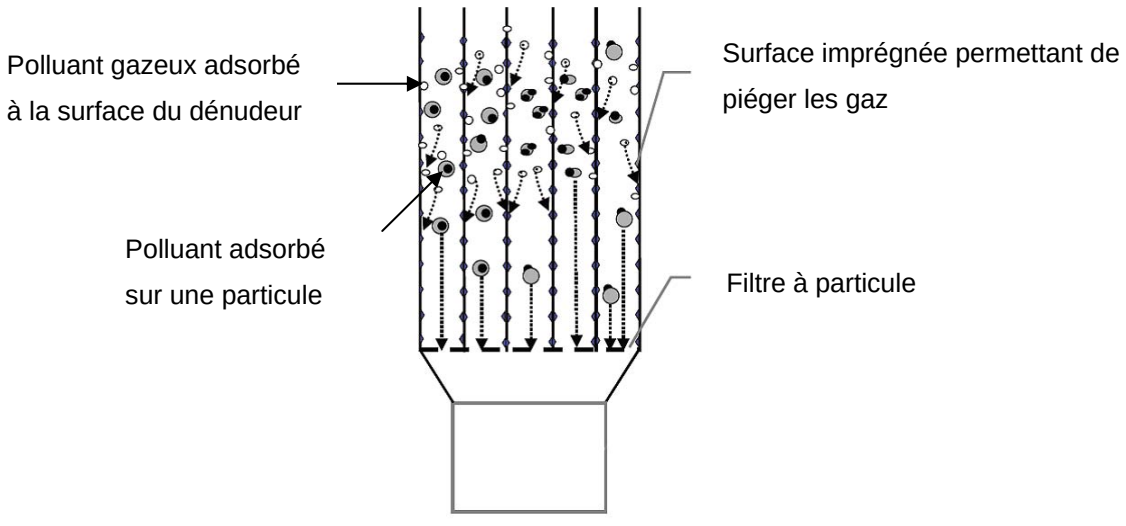


Figure IV-1 : Schéma de principe de fonctionnement d'un dénudeur (Goriaux et al., 2006)

Plusieurs types de dénudeurs permettant de piéger l'ozone ont été mis au point par différentes équipes de recherche (e.g. Coutant et al., 1988; Schauer et al., 2003; Tsapakis et Stephanou, 2003; Goriaux et al., 2006; Albinet et al., 2010), mais à ce jour, un seul dispositif commercial permet d'équiper les préleveurs haut débit (adaptable de plus au préleveur DA-80 Megatec utilisé dans ce travail). Ce dénudeur est constitué d'une structure céramique en nid d'abeille imprégnée de MnO_2 et permet une élimination de l'ozone selon la réaction suivante (Oyama, 2000; Einaga et Futamura, 2004) :

$$O_3 + MnO_2(s) \rightarrow O_2 + O^*$$

$$O^* + O_3 \rightarrow O_2 + O_2^*$$

$$O_2^* \rightarrow O_2 + MnO_2(s)$$

Où * représente le site catalytique de MnO_2

Lors de cette étude, et afin de tenter d'identifier le lieu de dégradation majoritaire des HAP, ce dénudeur a été utilisé au cours de deux campagnes de terrain (site trafic et périurbain), en parallèle d'un préleveur classique. De plus en raison de l'influence importante de l'humidité sur l'efficacité de ce type de dénudeurs (Gladtke, 2007; Houdret et al., 2007), ces derniers ont été changés 2 fois par semaine.

Afin de qualifier l'efficacité de l'utilisation des dénudeurs vis-à-vis de l'artéfact de prélèvement dû à l'ozone, le dénudeur ratio (DR) est utilisé. Il s'agit du rapport de la concentration de HAP ou dérivés de HAP particulaires obtenue avec l'appareil muni de dénudeur et celle obtenue avec l'appareil classique. Ainsi, un rapport supérieur à 1 correspond à une surestimation des concentrations particulaires obtenues par le préleveur muni du dénudeur vis-à-vis du préleveur conventionnel, tandis qu'un rapport inférieur à 1 indique une sous-estimation de ces concentrations avec le préleveur équipé de dénudeur. La diversité des résultats obtenus (Figure IV-2) confirment les observations faites lors d'études précédentes, concernant la complexité à généraliser l'utilisation de ce type de dénudeurs à ozone (Menichini, 2009).

D'un point de vue général, il apparaît que pour le site périurbain, les valeurs obtenues sont très dispersées, en raison notamment des concentrations relativement faibles (Tableau V-1), durant la campagne de terrain (Figure IV-2). Les HAP et leurs dérivés peuvent être scindés en deux catégories en fonction de leur prédominance en phase gazeuse et/ou particulaire. Ainsi, les composés de hautes masses moléculaire (HAP_{HM} ; masse moléculaire (M) ≥ 252 $g.mol^{-1}$; $NHAP_{HM}$: M ≥ 247 $g.mol^{-1}$; $OHAP_{HM}$: M ≥ 230 $g.mol^{-1}$) sont presque exclusivement en phase particulaire, alors que ceux de basses masses moléculaires (HAP_{BM} ; M < 252 $g.mol^{-1}$; $NHAP_{BM}$: M ≤ 223 $g.mol^{-1}$; $OHAP_{BM}$: M ≤ 208 $g.mol^{-1}$), sont partagés entre les deux phases (Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008b).

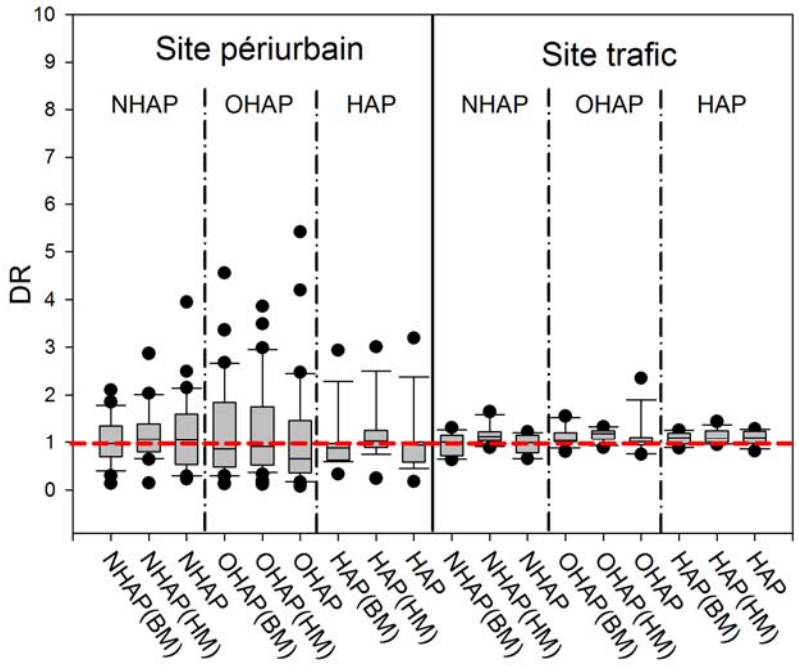


Figure IV-2 : Boites de dispersion des sommes des dénudeurs ratios (DR, rapport de la concentration obtenue avec dénudeur sur celle obtenue sans dénudeur) des HAP, NHAP et OHAP, pour les sites trafic et périurbain

Sur le site périurbain, seuls les HAP_{HM} présentent un DR ratio sensiblement supérieur à 1, alors que le DR des HAP_{BM}, est inférieur à 1. Ceci indique que les HAP_{HM} sont surestimées en présence de dénudeur, alors que les concentrations particulaires des HAP_{BM} sont sous-estimées, sur ce site. Ainsi, des effets opposés semblent influencer la mesure des HAP en présence de dénudeur. Deux hypothèses contradictoires sont envisageables. En effet, la présence de dénudeur peut permettre de capter les HAP gazeux, réduisant ainsi l'artefact positif engendré par leur adsorption sur le filtre de collecte (Liu et al., 2006; Harel et Leoz-Garziandia, 2010; Vecchi et al., 2009; Nikolova, 2011). A l'inverse, les HAP_{HM}, semblent « protégés » de l'oxydation par l'ozone grâce à ce type de dispositif. Les valeurs des DR des NHAP et OHAP, sont trop dispersés pour pouvoir en tirer des conclusions générales, l'étude de certains de ces composés individuellement sera détaillée par la suite.

Sur le site trafic, les DR des HAP sont légèrement supérieurs à 1, y compris pour les HAP_{BM} (Figure IV-2) alors que les concentrations en ozone sur ce site étaient pratiquement nulles (< limite de détection, Tableau V-1). Ainsi, il a donc été supposé dans un premier temps que le dénudeur MnO_2 utilisé pouvait potentiellement piéger d'autres oxydants que l'ozone, comme par exemple le dioxyde d'azote, polluant très abondant sur le site trafic lors de l'étude réalisée. En effet, Adams et al., (1986) ont montré que l'utilisation d'un dénudeur

imprégné avec du MnO_2, pouvait piéger efficacement et totalement le NO_2 (Adams et al., 1986). Cependant, aucune donnée concernant le dénudeur commercial utilisé au cours de ce travail, n'est disponible quant à son potentiel effet sur NO_2.

Afin de vérifier cette hypothèse, des essais complémentaires ont été réalisés pour évaluer l'efficacité du dénudeur pour le piégeage du dioxyde d'azote. Pour cela, un dopage en dioxyde d'azote a été réalisé en amont du dénudeur et les concentrations ont été mesurées en amont et en aval de celui-ci. Les résultats obtenus (Figure IV-3) montrent que le dénudeur ne semble pas piéger le dioxyde d'azote. En effet, bien qu'un décalage soit observé entre les concentrations en amont et en aval du dénudeur, ce décalage semble plus lié à un effet chromatographique (adsorption par le matériau céramique lui-même, puis désorption), qu'à une réelle dégradation, comme dans le cas de l'ozone. La différence vis-à-vis de l'étude d'Adams et al., (1986), peut être due à une différence de forme cristalline du MnO_2 entre le dénudeur Megatec et celui utilisé par Adams (Mellors, 1984; Mellors, 1986). Egalement, l'humidité relative importante lors de nos essais, pourrait neutraliser l'activité catalytique de MnO_2, comme cela est le cas vis-à-vis de l'ozone (Gladtke, 2007; Houdret J-L et al., 2007; Albinet et al., 2010).

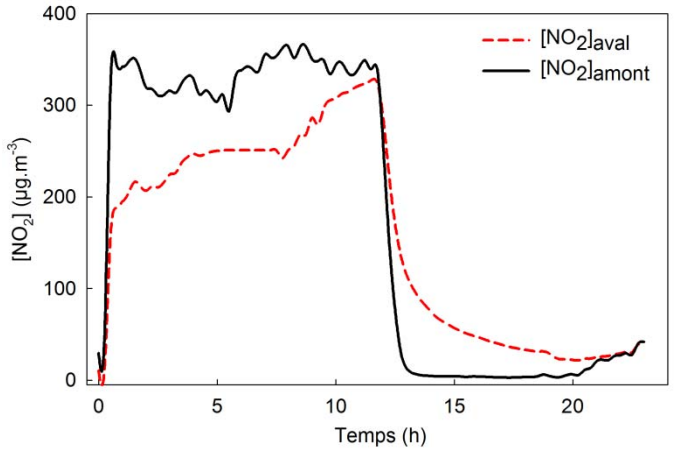


Figure IV-3 : Suivi en continu des concentrations en dioxyde d'azote en amont et en aval d'un dénudeur MnO_2

Comme mentionné précédemment, les valeurs des DR sont très variables au sein d'une même famille de composés, qu'ils soient totalement particulaires ou partagés entre les deux phases. La Figure IV-4, présente les DR des différents NHAP, OHAP et HAP obtenus pour les deux sites instrumentés.

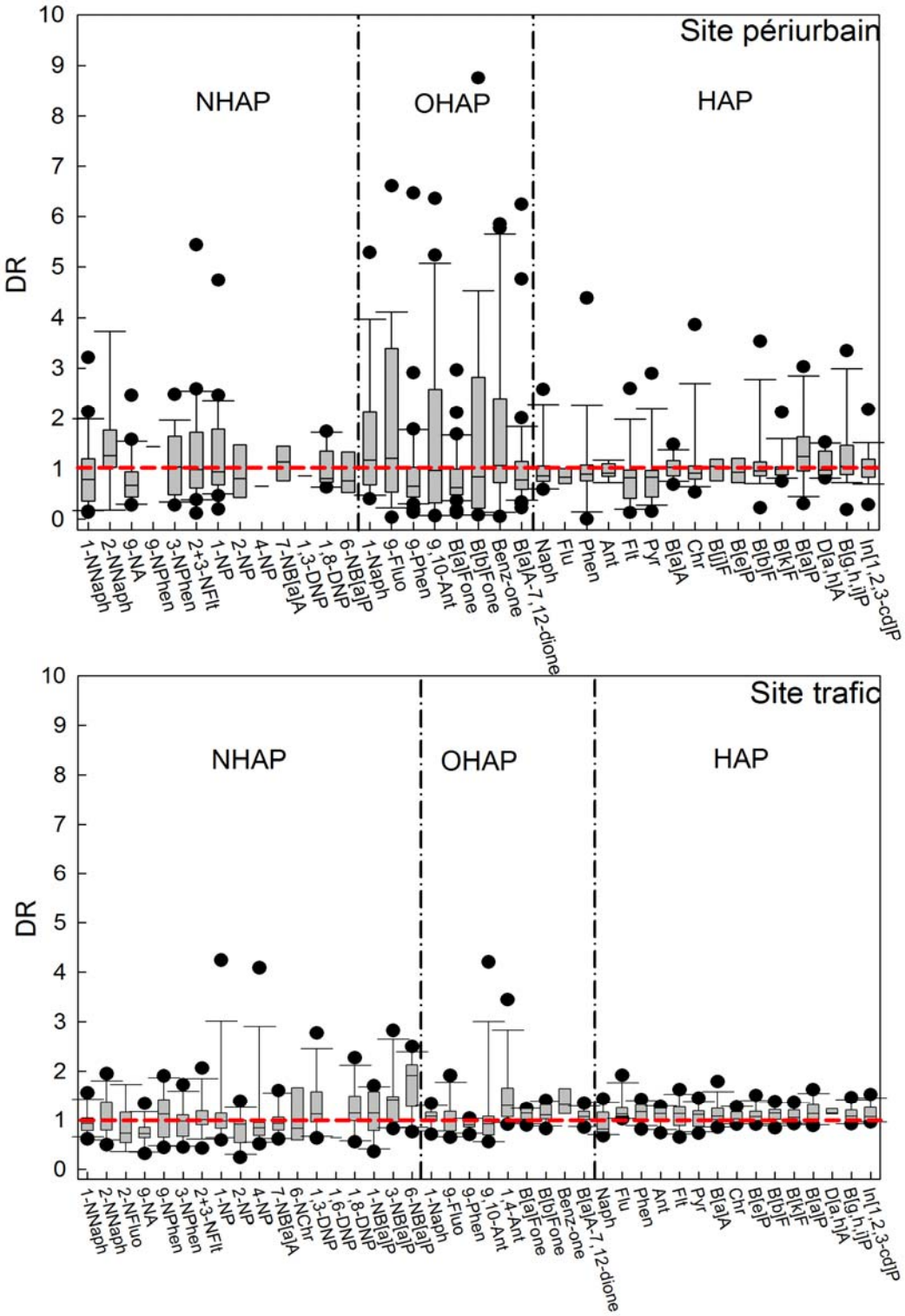


Figure IV-4 : Boites de dispersion des dénudeurs ratios (DR, rapport de la concentration obtenue avec dénudeur sur celle obtenue sans dénudeur) pour les sites trafic et périurbain

En ce qui concerne les HAP, les DR observés ne sont pas significativement supérieurs à 1 compte tenu de la dispersion des résultats, pour les deux campagnes. De plus, sur le site trafic aucune différence significative n'est observée entre les DR des différents HAP, et ce même dans le cas du B[a]P, pourtant très réactif. Il apparait donc que l'utilisation de ce type de dénudeur ne semble pas neutraliser l'éventuel artefact de prélèvement dû à l'oxydation des HAP pendant le prélèvement, pourtant observé précédemment (Menichini, 2009 et références incluses).

Les DR de certains NHAP méritent d'être étudiés plus en détail. Ainsi, le DR du 9-nitroanthracène est, pour les deux sites étudiés, inférieur à 1. La raison de cette sous-estimation en présence de dénudeur peut être attribuée à sa formation sur le support de prélèvement ou à la réduction de l'artefact positif lié à l'adsorption de la part gazeuse de ce dernier (Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008b). Compte-tenu des résultats de réactivité montrant que le 9-nitroanthracène n'est pas significativement formé en présence d'ozone, ainsi que des valeurs du DR des OHAP supérieur à 1 pour les $OHAP_{BM}$ sur le site trafic, l'hypothèse de l'adsorption par le dénudeur semble plus plausible.

Les DR des OHAP sont également très dispersés, le DR du 9-phenanthrènecarboxaldéhyde (composé essentiellement gazeux ; Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008b) est sensiblement inférieur à 1 sur les deux sites, mais dans ce cas également, les essais en réacteur semblent indiquer que cette différence est plutôt due à une adsorption sur le dénudeur, qu'à une formation sur le support de prélèvement.

Deux autres OHAP présentent des DR inférieurs à 1, et ce uniquement sur le site périurbain, les benzo[a]fluorénone et benz[a]anthracène-7,12-dione. Ces composés sont exclusivement en phase particulaire (Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008b) et l'hypothèse de l'adsorption sur le dénudeur semble donc improbable. De plus, les résultats obtenus lors des tests de réactivité en présence d'ozone, montrent que ces deux OHAP sont formés de façon non négligeable. Enfin, le fait que leurs DR soient uniquement inférieurs à 1 sur le site périurbain est en accord avec l'hypothèse d'une formation sur le support de prélèvement, comme proposée dans une étude précédente (Liu et al., 2006). En effet, les concentrations en ozone étaient négligeables sur le site trafic, contrairement au site périurbain. Malheureusement, le benzo[a]fluorène n'a pas été quantifié et son DR ne peut donc pas être étudié. Le DR du benzo[a]anthracène quant à lui est sensiblement égal à 1, indiquant qu'il ne semble pas se dégrader significativement pendant la phase de prélèvement. Néanmoins, comme précisé dans les essais de réactivité la benz[a]anthracène-7,12-dione ne représente qu'une petite part de la benzo[a]anthracène dégradée.

Pour conclure, seules les formations de la benzo[a]fluorénone et la benz[a]anthracène-7,12-dione ont pu être mises en évidence durant le prélèvement. Le dénudeur ne semble pas avoir d'effet significatif vis-à-vis de l'artefact de prélèvement induit par la réaction des HAP avec l'ozone. Ainsi, compte tenu du nombre de paramètres influençant son efficacité (Menichini, 2009), et aussi l'importance d'autres oxydants dans la dégradation des HAP (NO_2), l'utilisation normalisée de ce type de dénudeur (MnO_2) est discutable. De plus, l'adsorption de certains HAP ou dérivés de HAP particulaires volatils sur le dénudeur a pu être mise en évidence lors de cette étude.

Devant les constats de cette étude, le développement d'autres types de dénudeurs, efficaces vis-à-vis de différents oxydants (O_3, NO_2, …) apparait comme une nécessité, afin de mesurer des concentrations représentatives de l'air ambiant en B[a]P et plus largement en HAP. La commission CEN a d'ailleurs émis lors de la commission du 14/15 décembre 2011 (CEN, 2011) la volonté d'encourager les travaux de recherches allant dans ce sens.

D'un point de vue réglementaire, les résultats obtenus dans ce travail n'ont pas permis de répondre clairement à la question de la pertinence de l'utilisation du B[a]P comme seul représentant de la famille des HAP. Néanmoins, ils ont permis de fournir des éléments de discussion qui seront utilisés à l'échelle européenne, afin de faire évoluer la réglementation relative à la surveillance des HAP lors de la prochaine révision de la directive concernant la surveillance de la qualité de l'air.

Compte tenu des résultats obtenus au cours de cette étude, il apparait que la présence d'un artefact de prélèvement est possible. En dépit de la difficulté quant à la quantification exacte des concentrations en HAP, la bonne reproductibilité liée au prélèvement et à l'analyse permet l'étude des concentrations avec un bon niveau de confiance, mais doit être faite en connaissance de causes et avec précautions.

V. RESULTATS DES ETUDES DE TERRAIN

Un des objectifs affiché de ce travail de thèse était de combiner et de mettre en parallèle les résultats obtenus en laboratoire en atmosphère contrôlée et ceux issus d'études de terrain. A terme, l'objectif était de pouvoir mieux caractériser et appréhender l'origine et le devenir des HAP et de leurs dérivés oxygénés et nitrés, dans l'air ambiant. Dans ce cadre, trois campagnes de prélèvement ont été réalisées sur trois sites de typologies différentes (trafic, urbain et périurbain). Les deux campagnes sur les sites trafic et périurbain se sont déroulées l'été, alors que celle sur le site urbain a été réalisée l'hiver. Lors de ces campagnes les concentrations, ainsi que la distribution en taille des différents composés ont été étudiées.

V.1. CONCENTRATIONS PARTICULAIRES EN HAP, OHAP ET NHAP

Deux des trois sites de prélèvements (périurbain et trafic) ont été instrumentés avec des préleveurs haut débit sur des pas de temps de 12 h, afin de pouvoir appréhender et étudier les différences de processus de réactivité et de sources entre le jour et la nuit.

Les concentrations diurnes et nocturnes moyennes obtenues pour les HAP et leurs dérivés sont listées dans le Tableau V-1. Les concentrations des différents composés obtenues au cours de ces campagnes sont globalement du même ordre de grandeur que celles mesurées lors de précédentes études menées sur des sites de typologies comparables et dans des conditions similaires (été) (Schnelle-Kreis et al., 2001; Bamford et Baker, 2003; Liu et al., 2006; Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008b; Di Filippo et al., 2009; Kojima et al., 2010).

Les résultats obtenus ont permis de montrer que les concentrations particulaires nocturnes sont globalement plus importantes que celles obtenues le jour, sur les deux sites, à l'exception des NHAP, sur le site trafic (Tableau V-1). Cette différence de comportement entre le jour et la nuit semble être liée à la dégradation importante des composés étudiés par photolyse (la lumière solaire) ou par réaction avec les oxydants diurnes majeurs, tels que l'ozone ou le radical hydroxyle. Les concentrations plus importantes en NHAP, sur le site trafic, n'ont pas été clairement élucidées, mais pourraient être dues au comportement du 1-nitropyrène, qui représente près de la moitié des NHAP sur ce site. L'émission majoritaire de ce dernier par la combustion de carburant diesel (Paputa-Peck et al., 1983), ainsi que son faible taux de photolyse (Holder et al., 1994), pourrait expliquer sa concentration diurne importante.

Tableau V-1 : Températures moyennes, concentrations en CO, NO, NO_2, O_3 et PM_{10}, et concentrations particulaires en HAP, OHAP et NHAP sur le site trafic (n= 6 jours, 7 nuits) et sur le site périurbian (n = 9 jours, 7 nuits).

	M	Site trafic		Site Périurbain	
	(g. mol^{-1})	Jour	Nuit	Jour	Nuit
Température (°C)	-	20 (2) [a]	18 (2)	22 (4)	18 (3)
PM_{10} (µg.m^{-3})	-	40 (8)	39 (12)	14 (5)	15 (6)
O_3 (µg.m^{-3})	-	< LDD [b]	< LDD	87 (50)	62 (22)
NO_2 (µg.m^{-3})	-	115 (22)	110 (20)	12 (10)	11 (8)
NO (µg.m^{-3})	-	148 (54)	163 (48)	3 (2)	1 (1)
CO (µg.m^{-3})	-	697 (214)	588 (245)	0,2 (0,1)	0,2 (0,1)
			HAP (ng.m^{-3})		
Naphtalène	128	0,13 (0,06)	0,17 (0,10)	0,02 (0,01)	0,01 (0,01)
Acénaphtène	154	nd [c]	nd	nd	nd
Fluorène	166	0,04 (0,02)	0,04 (0,03)	0,00 (0,01)	0,00 (0,01)
Phénanthrène	178	0,65 (0,33)	0,72 (0,33)	0,06 (0,05)	0,07 (0,05)
Anthracène	178	0,10 (0,05)	0,10 (0,05)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
Fluoranthène	202	1,36 (0,66)	1,29 (0,54)	0,13 (0,13)	0,17 (0,11)
Pyrène	202	2,24 (1,10)	2,04 (0,90)	0,07 (0,06)	0,07 (0,05)
Benzo[a]anthracène	228	0,55 (0,20)	0,49 (0,25)	0,02 (0,01)	0,02 (0,02)
Chrysène	228	0,30 (0,07)	0,37 (0,15)	0,03 (0,02)	0,03 (0,03)
Benzo[j]fluoranthène	252	/ [d]	/	0,01 (0,02)	0,02 (0,04)
Benzo[e]pyrène	252	0,59 (0,18)	0,76 (0,35)	0,05 (0,04)	0,05 (0,08)
Benzo[b]fluoranthène	252	0,21 (0,06)	0,29 (0,14)	0,05 (0,03)	0,05 (0,05)
Benzo[k]fluoranthène	252	0,08 (0,01)	0,11 (0,05)	0,02 (0,01)	0,02 (0,02)
Benzo[a]pyrène	252	0,14 (0,03)	0,19 (0,11)	0,02 (0,01)	0,03 (0,04)
Dibenzo[a,h]anthracène	278	0,01 (0,01)	0,01 (0,01)	0,01 (0,00)	0,00 (0,00)
Benzo[g,h,i]perylène	276	0,21 (0,03)	0,30 (0,14)	0,04 (0,03)	0,04 (0,04)
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	288	0,10 (0,01)	0,16 (0,09)	0,04 (0,03)	0,04 (0,03)
Σ HAP	**-**	**6,71 (2,75)**	**7,05 (2,83)**	**0,53 (0,36)**	**0,61 (0,36)**
			OHAP (pg.m^{-3})		
1-Naphtaldéhyde	156	5,6 (1,7)	4,9 (3,3)	0,3 (0,4)	0,3 (0,4)
9-Fluorénone	180	70,8 (31,2)	75,8 (30,2)	5,0 (5,3)	23,8 (29,0)
9-Phenanthrènecarboxaldéhyde	206	222,3 (64,6)	193,9 (77,0)	2,6 (1,8)	3,1 (2,0)
9,10-Anthraquinone	208	658,2 (125,1)	661,3 (246,3)	57,3 (69,1)	149,4 (177,8)
1,4-Anthraquinone	208	91,2 (40,2)	148,4 (72,8)	nd	nd
Benzo[a]fluorénone	230	164,7 (34,6)	168,1 (64,5)	21,2 (21,1)	20,9 (15,4)
Benzo[b]fluorénone	230	146,7 (43,4)	155,2 (83,2)	4,8 (6,2)	5,9 (8,0)
Benzanthrone	230	50,0 (31,3)	44,1 (53,0)	5,6 (5,5)	5,3 (4,2)
Benz[a]anthracène-7,12-dione	258	37,2 (7,5)	52,0 (28,8)	16,4 (18,5)	15,0 (12,0)
Σ OHAP	**-**	**1446,6 (315,0)**	**1503,8 (546,2)**	**113,2 (82,1)**	**223,9 (217,6)**
			NHAP (pg.m^{-3})		
1-Nitronaphtalène	173	5,6 (2,4)	6,4 (3,7)	0,2 (0,2)	0,2 (0,2)
2-Nitronaphtalène	173	3,1 (1,6)	3,1 (2,4)	0,0 (0,1)	0,0 (0,0)
2-Nitrofluorène	211	0,5 (0,7)	0,2 (0,4)	nd	nd
9-Nitroanthracène	223	27,7 (15,2)	30,4 (21,6)	1,6 (1,8)	13,3 (10,6)
9-Nitrophenanthrène	223	5,5 (3,7)	4,4 (3,4)	0,1 (0,2)	0,0 (0,1)

3-Nitrophenanthrène	223	8,5 (3,5)	7,2 (3,3)	1,0 (1,2)	0,7 (0,5)
2+3-Nitrofluoranthène	247	12,8 (9,3)	18,4 (12,5)	16,8 (25,7)	15,9 (25,1)
1-Nitropyrène	247	80,3 (61,6)	66,0 (39,0)	2,9 (3,1)	1,6 (1,2)
2-Nitropyrène	247	8,3 (2,6)	7,5 (3,8)	0,7 (1,4)	1,4 (2,0)
4-Nitropyrène	247	3,2 (1,2)	2,6 (1,3)	0,1 (0,3)	0,0 (0,0)
7-Nitrobenz[a]anthracène	273	5,0 (2,5)	6,7 (4,3)	0,4 (0,8)	0,8 (1,0)
6-Nitrochrysène	273	0,4 (0,3)	0,2 (0,2)	nd	nd
1,3-Dinitropyrène	292	0,9 (0,4)	1,5 (0,7)	0,1 (0,2)	0,1 (0,2)
1,6-Dinitropyrène	292	0,0 (0,0)	0,2 (0,5)	nd	nd
1,8-Dinitropyrène	292	1,6 (0,8)	1,9 (1,3)	0,5 (0,8)	0,8 (1,4)
1-Nitrobenzo[a]pyrène	297	0,1 (0,1)	0,2 (0,2)	nd	nd
3-Nitrobenzo[a]pyrène	297	0,2 (0,2)	0,4 (0,6)	nd	nd
6-Nitrobenzo[a]pyrène	297	11,7 (14,1)	8,4 (4,3)	1,0 (1,8)	0,3 (0,4)
Σ NHAP	**-**	**175,4 (68,9)**	**165,8 (52,8)**	**25,4 (33,1)**	**35,3 (33,5)**

[a] Valeur moyenne (écart type sur la durée de la campagne de prélèvement) ; [b] LDD = 2 $\mu g.m^{-3}$; [c] non détecté; [d] non déterminé

Globalement, il apparait que les concentrations totales particulaires des HAP, NHAP et OHAP sont environ dix fois plus importantes sur le site trafic que sur le site périurbain. En effet, une concentration de l'ordre de 7 $ng.m^{-3}$ pour la totalité des HAP est obtenue sur le site trafic contre 0,6 $ng.m^{-3}$ pour le site périurbain. Malgré ces différences significatives de concentrations, les HAP majoritaires sont les mêmes (fluoranthène et pyrène) pour les deux sites, représentant respectivement 50 % et 38 % de la somme totale des concentrations de HAP particulaires. La même observation peut être faite pour les OHAP qui sont plus abondants sur le site trafic (1475 $pg.m^{-3}$) que sur le site périurbain (169 $pg.m^{-3}$), la 9,10-anthraquinone étant majoritaire sur les deux sites (45 et 61 %). Les NHAP bien qu'également plus concentrés sur le site trafic (170 vs. 30 $pg.m^{-3}$) présentent des composés majoritaires différents entre les deux sites. En effet, le 1-nitropyrène représente 43 % des concentrations totales en NHAP particulaires sur le site trafic, contre 8 % sur le site périurbain où le 2+3-nitrofluoranthène est majoritaire (54 %). L'ensemble de ces résultats est en accord avec la typologie des sites. En effet, sur le site trafic, la source majoritaire de particules, des HAP et dérivés est la source véhiculaire dont 75 % de véhicules diesels, (www.airparif.fr), or, il a été démontré que le 1-nitropyrène est fortement émis par la combustion de diesel (Paputa-Peck et al., 1983; Nielsen, 1984). Au contraire, le 2-nitrofluoranthène (majoritaire vis-à-vis du 3-nitrofluoranthène (Bamford et Baker, 2003)) est un composé secondaire formé par nitration dans l'atmosphère (Arey et al., 1986; Atkinson et al., 1987) et sa prédominance sur le site périurbain qui se trouve éloigné de la majorité des sources primaires de NHAP est somme toute logique.

V.2. ORIGINES ET DEVENIR DES HAP ET DE LEUR DÉRIVÉS

En comparant les concentrations observées de certains OHAP et NHAP, entre les deux sites, des informations concernant leurs origines peuvent être obtenues. Ainsi, les quantités de 9-phénanthrènecarboxaldéhyde et de 1-nitropyrène sont largement plus importantes pour le site trafic que pour le site périurbain (70 et 30 fois, respectivement) suggérant une origine majoritairement primaire. De manière générale, si l'origine de ces composés était principalement secondaire ou autant primaire que secondaire, la différence de concentration entre les deux sites aurait été plus faible. Cependant, dans le cas du 9-phénanthrènecarboxaldéhyde, la possibilité d'un artefact de prélèvement positif dû à l'adsorption de ce composé majoritairement gazeux (Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008b) sur le filtre de prélèvement ne peut être exclue, notamment sur un site proche des sources. En effet, le 9-phénanthrènecarboxaldéhyde est à l'équilibre entre les phases gazeuse et particulaire et compte tenu du fait que les émissions de HAP et de leurs dérivés se produisent à haute température, l'équilibre entre la phase gazeuse et particulaire n'a pas le temps d'être atteint dans les conditions d'échantillonnage de cette étude (< 2 m de la route). A l'opposé, la benz[a]anthracène-7,12-dione a été mesurée à une concentration n'étant que 3 fois inférieure sur le site périurbain vis-à-vis du site trafic et le 2+3-nitrofluoranthène (composé secondaire caractéristique) à une concentration du même ordre de grandeur, ce qui va dans le sens d'une origine principalement secondaire des deux composés. Ces observations sont donc en accord avec la typologie du site périurbain éloigné des sources primaires d'émission et offrant ainsi la possibilité d'une formation importante de composés secondaires. Au contraire, dans le cas du site trafic, la proximité de la source ne permet pas la formation de ces composés. Les résultats obtenus lors des essais de réactivité réalisés en laboratoire permettent d'appuyer les interprétations et conclusions proposées ici. Pour finir, le 9-nitroanthracène est abondant sur les deux sites de prélèvement, indiquant une probable double origine (primaire et secondaire), comme mentionné dans des études précédentes (Bamford et Baker, 2003; Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008b). De plus, ce composé étant hautement photolysable (Feilberg et Nielsen, 2000; Cvrckova et Ciganek, 2005), sa concentration serait très faible sur le site périurbain s'il était strictement primaire.

Afin d'évaluer la part relative des sources primaires de NHAP vis-à-vis de leur formation (notamment en phase gazeuse), le ratio 2-nitrofluoranthène/1-nitropyrène est couramment utilisé (Marino et al., 2000; Bamford et Baker, 2003; Albinet et al., 2007; Hien et al., 2007; Albinet et al., 2008b). En effet, comme précisé précédemment, le 1-nitropyrène est fortement émis par la combustion de carburants diesel (Paputa-Peck et al., 1983; Nielsen, 1984), alors que le 2-nitrofluoranthène est exclusivement formé par réaction secondaire

(Arey et al., 1986; Atkinson et al., 1987), et a d'ailleurs été observé lors des expérimentations de réactivité en phase hétérogène (cf.III). En supposant que les taux de photolyse de ces deux NHAP sont du même ordre de grandeur (Fan et al., 1996a), un ratio supérieur à 5 indique une formation importante de NHAP secondaires. Comme mentionné précédemment, la séparation des deux isomère 2- et 3-nitrofluoranthène ne peut être réalisée sur la colonne utilisée pour les analyses des NHAP. Néanmoins, sachant que le 3-nitrofluoranthène est minoritaire (< 1 %, Zielinska et al., 1989; Bamford et Baker, 2003 ; < 50 %, Feilberg et al., 2001) par rapport au 2-nitrofluoranthène, le ratio 2+3-nitrofluoranthène/1-nitropyrène (2+3-NFlt/1-NP) peut être utilisé mais avec précaution. La Figure V-1 présente les ratios 2+3-NFlt/1-NP obtenus pour les prélèvements de jour et de nuit au cours des deux campagnes de terrain. Il apparaît clairement que les ratios obtenus pour le site périurbain sont largement supérieurs (5,3 en moyenne) à ceux calculés sur le site trafic (≈ 0,3), confirmant ainsi une origine majoritairement primaire des NHAP sur le site trafic, alors que la formation des NHAP semble évidente sur le site périurbain.

L'étude des concentrations jour/nuit a montré que les valeurs de ce ratio étaient plus importantes la nuit que le jour (7,3 et 3,9 respectivement), indiquant une formation majoritaire des NHAP la nuit sur le site périurbain. Le principal oxydant responsable des oxydations nocturnes étant le radical nitrate (Monks et al., 2009), il semble que la formation des NHAP soit majoritairement initiée par NO_3. Ces observations sont en contradiction avec de nombreuses études (ex. Feilberg et al., 2001; Albinet et al., 2008b), indiquant que les réactions initiées par OH sont prépondérantes pour la formation des NHAP. Seule l'étude de Bamford et Baker (2003), montre que la formation initiée par NO_3 peut être importante, en particulier l'été. Afin de confirmer ces observations, l'étude de ce type de réaction en réacteur est primordiale, puisque NO_3 est parmi les agents nitrants majeurs impliqués dans la formation de NHAP. Malheureusement, en raison de la difficulté à mettre en place ce type de réaction (génération *in situ* du radical nitrate), ce type d'étude est très peu documentée (Wang et al., 2009; Zhang et al., 2011).

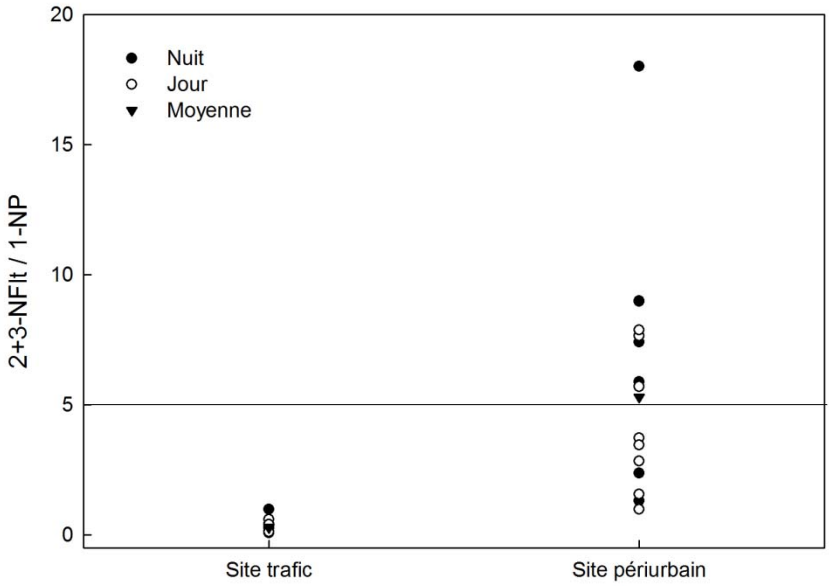


Figure V-1 : Ratios diurne et nocturne du 2+3-nitrofluoranthène/1-nitropyrène (2+3-NFlt/1-NP) sur les sites trafic et périurbain

Il apparaît également que la part des benzo[a]fluorénone, benz[a]anthracène-7,12-dione et 2+3-nitrofluoranthène est plus importante lors des épisodes de fortes concentrations en O_3 et NO_2, appuyant leur probable formation secondaire, avant ou pendant le prélèvement. Ceci est un résultat majeur, puisqu'en reliant ces observations à celles obtenues lors de la mise en parallèle de préleveurs avec et sans dénudeur ozone, la formation évidente de benzo[a]fluorénone et benz[a]anthracène-7,12-dione (au moins partielle) sur le support de prélèvement (DR < 1) est pour la première fois démontrée. De façon contraire, le DR du 2+3-nitrofluoranthène est sensiblement égal à 1, indiquant que ce dernier semble formé en amont du prélèvement ou par réaction avec une espèce oxydante, non dégradée par le dénudeur utilisé.

En complément, une analyse par composantes principales (ACP) a été réalisée pour le site trafic afin d'évaluer et d'étudier les relations pouvant exister entre les HAP et leurs dérivés vis-à-vis des autres polluants mesurés (NO_2, NO, PM_{10}, CO). Les résultats obtenus montrent que les HAP_{BM} (à l'exception du chrysène), ainsi que les OHAP, présentent des corrélations importantes vis-à-vis de NO et CO (coefficient de Pearson : $R \geq 0,8$ et $0,9 \geq R \geq 0,5$; pour HAP_{BM} et les OHAP, respectivement). Ces corrélations importantes avec CO et NO, polluants caractéristiques des émissions véhiculaires, ont permis de mettre en avant l'importance du trafic pour les émissions de HAP_{BM} et OHAP. A l'inverse, les HAP_{HM} et les

NHAP sont moins corrélés vis-à-vis de CO et NO (R ≤ 0,6) (à l'exception du B[e]P et des nitronaphtalènes, 4-nitropyrène et 6-nitrochrysène). Cette différence de corrélation indique la présence d'une source supplémentaire au trafic pour le site étudié. Cette deuxième source peut raisonnablement être attribuée à la remise en suspension des particules, comme indiqué dans des études antérieures (Martuzevicius et al., 2011; Oliveira et al., 2011).

Une approche similaire a été appliquée pour le site périurbain. Cependant, aucune corrélation significative n'a été mise en valeur. Ceci peut être expliqué par la plus grande diversité de sources sur ce site et montre les limites de l'approche par ACP pour la distinction des sources de HAP et de leurs dérivés dans les conditions de notre étude sur des sites de typologies moins marquées.

Cependant, l'analyse détaillée de certains épisodes singuliers a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres physico-chimiques dans le devenir de ces composés dans l'atmosphère.

Ainsi sur le site trafic, la nuit du 7-09 (Figure V-2), des profils chimiques très particuliers des HAP et NHAP ont été observés. Les HAP_{HM} et $NHAP_{HM}$ représentaient respectivement 50 et 30 % de la somme des HAP et NHAP cette nuit là, contre moins de 20 et 10 % sur le reste de la campagne de terrain. Durant cette nuit, de fortes précipitations ont eu lieu, ainsi une différence de solubilité dans l'eau entre les composés semble expliquer les profils obtenus. En effet, la solubilité dans l'eau des HAP et NHAP est liée à leur masse moléculaire, ainsi les composés les plus légers ont une solubilité largement plus importante que les plus lourds (ex : naphtalène : 31 $mg.L^{-1}$; B[a]P : 0,0038 $mg.L^{-1}$ et 1-nitronaphtalène : 9,2 $mg.L^{-1}$; 1-nitropyrène : 0,012 $mg.L^{-1}$ à 25 °C ; Gang et Xiaobai, 1992; Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000). Dans des conditions d'humidité atmosphérique importante (précipitations), les HAP et NHAP de faible poids moléculaire sont donc éliminés de manière plus importante par solubilisation que les plus lourds. La différence de profil des OHAP est bien moins marquée. En effet, ces derniers présentent une échelle de solubilité plus restreinte entre les OHAP de haut poids moléculaires ($OHAP_{HM}$: M ≥ 230 $g.mol^{-1}$) et ceux de bas poids moléculaires ($OHAP_{BM}$: M ≤ 208 $g.mol^{-1}$) (9-fluorénone : 25 $mg.L^{-1}$; benz[a]anthracène-7,12-dione : 0,29 $mg.L^{-1}$ à 25 °C ; Walgraeve et al., 2010) et doivent être donc solubilisés de manière similaire en conditions atmosphériques humides (pluie).

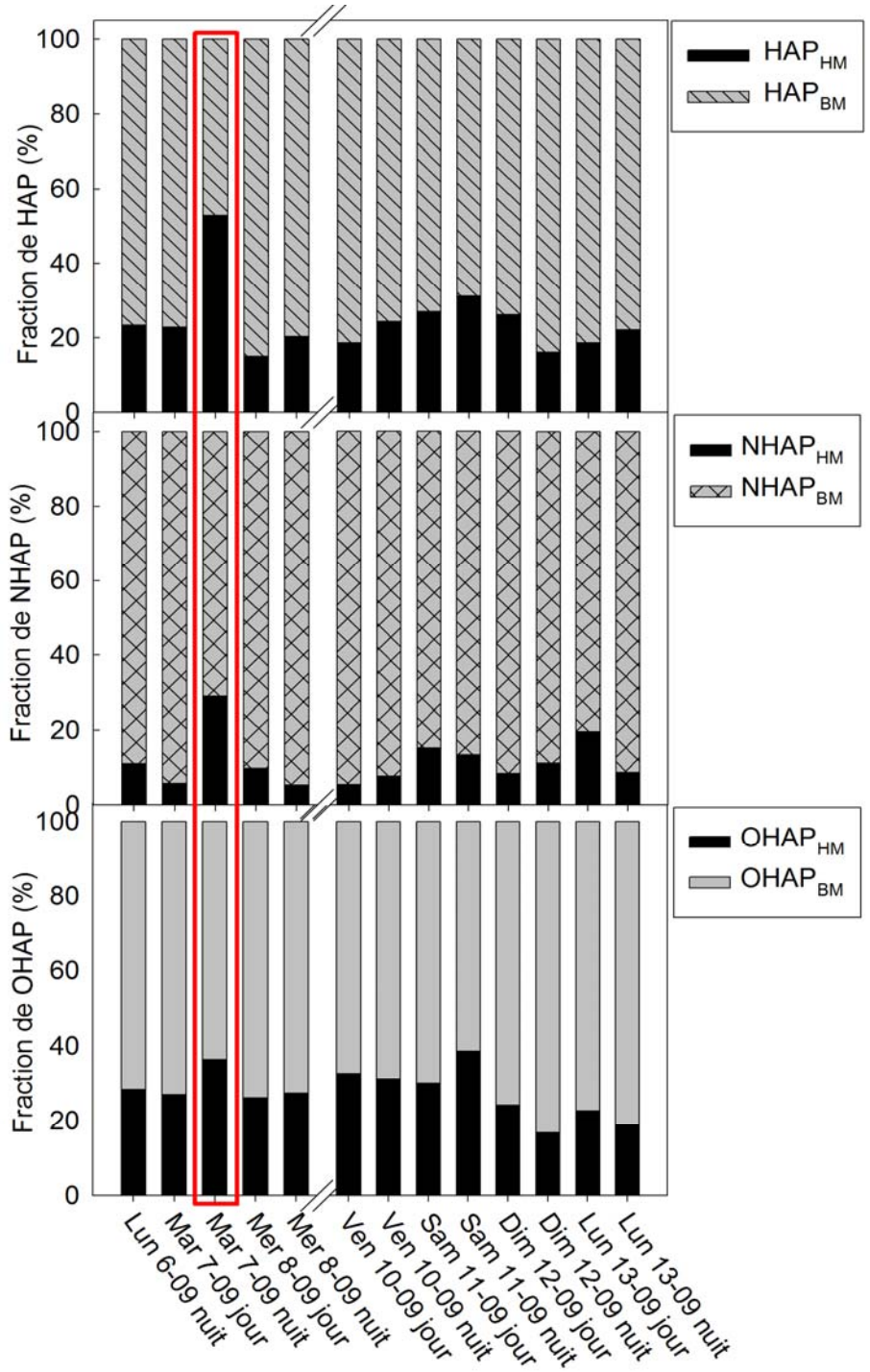


Figure V-2 : Evolutions temporelles des HAP, NHAP et OHAP sur le site trafic

V.3. DISTRIBUTION EN TAILLE DES OHAP ET NHAP

La distribution en taille des OHAP et NHAP a été réalisée sur les trois sites présentés auparavant. Néanmoins, seules les campagnes de prélèvement sur les sites trafic et périurbain ont été réalisées en été, alors que la campagne sur le site urbain s'est déroulée en hiver. Aussi, la comparaison entre les distributions en tailles est complexe à réaliser car

les différences observées peuvent être liées soit à la typologie du site, soit à la saison de prélèvement. De plus, les deux campagnes réalisées l'été se sont déroulées aux alentours de Paris, alors que la campagne d'hiver a eu lieu à Grenoble. En raison de ces différences à la fois liées à la saison, la typologie et la topographie, ce chapitre traite principalement des sites trafic et périurbain, la campagne de prélèvement en site urbain n'est que succinctement abordée. Il aurait été intéressant de traiter cette campagne seule, en la confrontant avec d'autres résultats sur les propriétés physico-chimiques des particules obtenus par les autres groupes de recherches associés au projet FORMES. Malheureusement ceci n'a pas pu être réalisé par manque de temps.

D'une manière générale, et ce pour les trois sites de prélèvement étudiés, les OHAP et NHAP sont très majoritairement (> 85 %) associés à la fraction la plus fine de l'aérosol (D_p < 2,5 µm). Cette observation est d'un intérêt majeur d'un point de vue sanitaire puisque les particules les plus fines pénètrent le système respiratoire profondément et véhiculent donc ces composés toxiques (voire plus toxiques que les HAP parents).

Les distributions en taille normalisées ($\Delta C/(C_{total}\ \Delta \log D_p)$ pour les trois sites sont présentés sur la Figure V-3 pour les composés de haut poids moléculaires ($NHAP_{HM}$: M ≥ 247 $g.mol^{-1}$; $OHAP_{HM}$: M ≥ 230 $g.mol^{-1}$) et de bas poids moléculaires ($NHAP_{BM}$: M ≤ 223 $g.mol^{-1}$; $OHAP_{BM}$: M ≤ 208 $g.mol^{-1}$).

Il apparait que les distribuions en taille sont fortement liées à la typologie des sites et/ou à la saison de prélèvement. En effet, qu'il s'agisse des OHAP ou des NHAP, la Figure V-3 montre que les distributions en taille sont différentes entre chaque site. D'une manière générale, les OHAP et NHAP sont associés majoritairement à de plus grosses particules pour la campagne en site urbain (hiver - D_p = 0,3 µm) que pour celles en sites trafic et périurbain (été - D_p = 0,14 µm). Cette différence semble être liée aux températures plus faibles (5 °C) et à une humidité relative importante (70 %) pendant l'hiver, ce qui peut conduire, lors d'épisodes de pollution importants, à la coagulation des particules émises par la combustion (Di Filippo et al., 2010). La température de prélèvement semble également avoir une influence sur l'étalement des pics, puisqu'à l'exception des OHAP sur le site trafic, les profils sont plus étalés pour les campagnes réalisées l'été que celles ayant eu lieu l'hiver. Ce résultat peut s'expliquer par un plus faible processus de volatilisation puis adsorption sur les particules préexistantes, lorsque les températures sont basses. En effet, la volatilisation d'un composé étant régie par sa pression de vapeur saturante, elle-même dépendante de la température de prélèvement, de basses températures engendrent donc un plus faible transfert de masses des composés des petites particules vers les plus grosses (Venkataraman et Friedlander, 1994; Albinet et al., 2008b). Comme précisé précédemment, ces affirmations doivent être nuancées. En effet, bien que les différences de distributions en

tailles semblent liées aux saisons de prélèvement, il est délicat de déterminer avec certitude, la part d'influence de la saison vis-à-vis de celle liée à la typologie du site. Il aurait été intéressant de réaliser des prélèvements sur chaque site l'hiver et l'été, afin d'évaluer la part exacte liée à la saison.

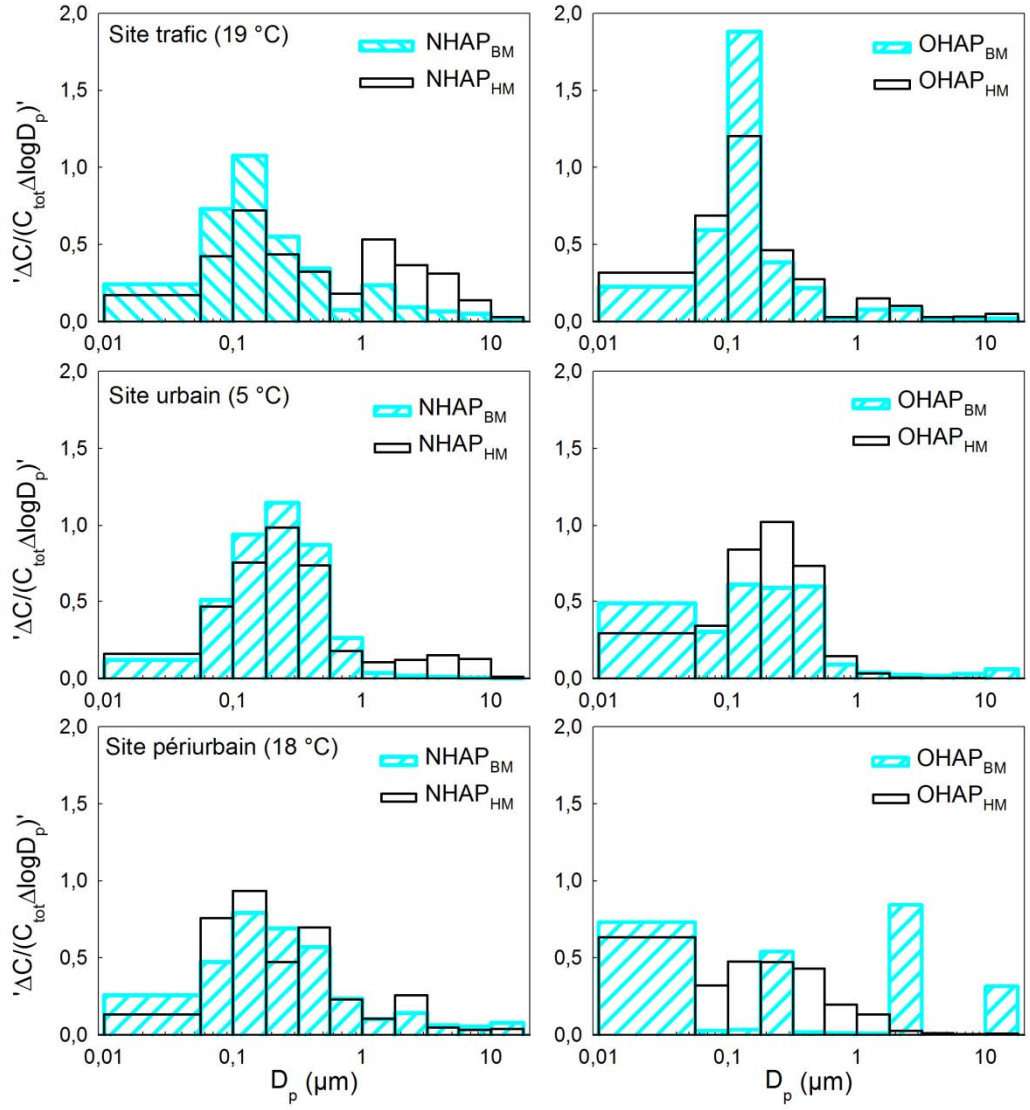


Figure V-3 : Distribution en taille des NHAP$_{BM}$ (M ≤ 223 g.mol^{-1}), des NHAP$_{HM}$ (M ≥ 247 g.mol^{-1}) et des OHAP$_{BM}$ (M ≤ 208 g.mol^{-1}), des OHAP$_{HM}$ (M ≥ 230 g.mol^{-1}) sur les sites trafic, urbain et périurbain, avec la température moyenne de prélèvement

En ce qui concerne les campagnes réalisées l'été, la typologie du site de prélèvement influe de façon importante sur la distribution en taille des composés étudiés. Les profils de taille obtenus pour les sites trafic et périurbain sont résolument différents, qu'il s'agisse des OHAP ou des NHAP. Les OHAP présentent sur le site trafic une distribution monomodale centrée à D_p = 0,14 µm. Sachant que les émissions véhiculaires présentent un profil caractéristique de distribution en taille centrée autour de 0,1 µm (Jones et Harrison, 2006;

Wang et al., 2011b), le mode majoritaire observé sur le site trafic peut raisonnablement être attribué à la source véhiculaire (combustion). Les NHAP quant à eux présentent une distribution clairement bimodale sur le site trafic (D_p = 0,14 et 1,4 µm). Si le premier mode peut être, comme dans le cas des OHAP, lié aux émissions véhiculaires (combustion), le deuxième mode semble avoir une autre origine. Une source probable de NHAP sur ce site semble être la resuspension des particules, comme proposée lors de l'analyse des relations entre les concentrations en HAP et de leurs dérivés, avec les autres polluants (cf. V.2.). De plus, en regardant les différences entre les $NHAP_{HM}$ ($M \geq 247$ g.mol^{-1}) et les $NHAP_{BM}$ ($M \leq 223$ g.mol^{-1}), le mode à D_p = 1,4 µm apparait majoritairement attribuable aux $NHAP_{HM}$. Ces derniers ayant une volatilité plus faible, ils restent associés donc de façon plus importante à la phase particulaire. En effet, les particules émises par le trafic vont subir des processus de coagulation importants, entrainant l'augmentation de leur masse et donc leur dépôt par sédimentation. Ces particules, ainsi que celles issues de l'usure des pneus ou issues d'autres sources, vont ensuite être remises en suspension par l'action du vent ou du trafic automobile. Le temps de séjour dans l'atmosphère de ces particules étant plus important que celle fraichement émises par le trafic, les composés les moins volatils seront majoritairement présents dans celles-ci.

Concernant le site périurbain, les distributions en taille des OHAP et NHAP sont plus dispersées que sur le site trafic et donc plus délicates à analyser. Outre les faibles concentrations mesurées, la distribution plus étalée des composés étudiés peut être expliquée par le transfert de masse important au cours du processus de vieillissement des particules (site plus éloigné des sources d'émissions primaires). Ces observations sont en totale adéquation avec des études précédentes, montrant que les composés se répartissent sur l'ensemble des gammes de taille des particules au cours du processus de vieillissement (Venkataraman et Friedlander, 1994; Allen et al., 1996; Allen et al., 1997; Albinet et al., 2008a).

Dans ce travail de thèse, l'idée de l'utilisation de l'étude de la distribution en taille des dérivés des HAP afin d'apporter des informations quant à l'origine primaire et/ou secondaire de ces composés a été abordée. En effet, les particules qu'elles soient émises par combustion (primaires) ou formées dans l'atmosphère (secondaires) sont distribuées dans la même gamme de taille (D_p < 2,5 µm). Cependant, en couplant les distributions en taille des composés reconnus primaires ou secondaires aux profils chimiques obtenus dans les différentes classes de taille, des informations quant aux origines des NHAP et OHAP, peuvent être dégagées. Ainsi, comme illustré par la Figure V-4, la distribution en taille du 1-nitropyrène (largement émis par la combustion de diesel) est résolument différente de celle

du 2+3-nitrofluoranthène (rappel : 2-nitrofluoranthène composé secondaire et majoritaire vis-à-vis du 3-nitrofluoranthène), en particulier sur le site périurbain. Ainsi, le profil du 1-nitropyrène est bimodal et étalé, alors que celui du 2+3-nitrofluoranthène est monomodal et plus étroit.

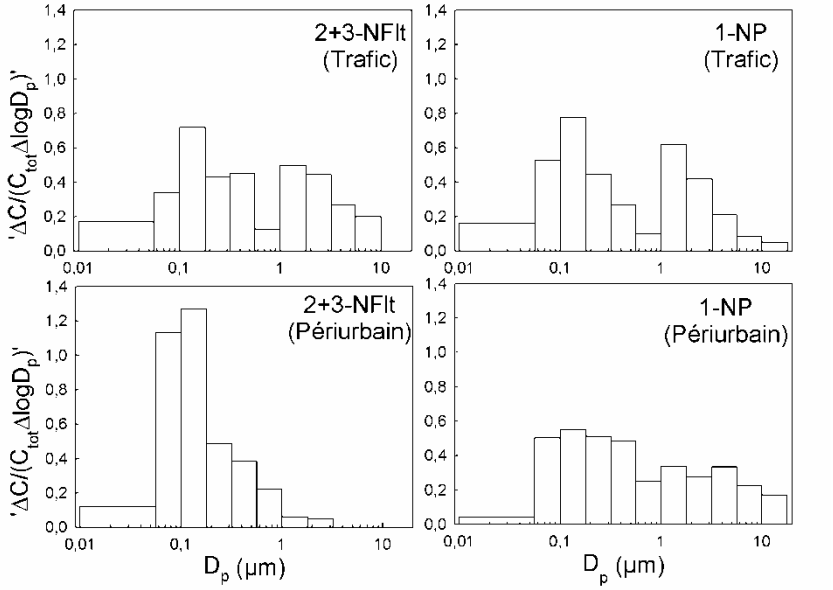


Figure V-4 : Distribution en taille des 2+3-nitrofluoranthène (2+3-NFlt), 1-nitropyrène (1-NP) sur les sites trafic et périurbain

De plus, le ratio 2+3-NFlt/1-NP a été étudié en fonction de la taille des particules. En raison de la faible part de composés secondaires sur le site trafic, les ratios 2+3-NFlt/1-NP sont faibles, quelque soit la taille des particules (Figure V-5). Le site périurbain pour lequel la présence d'espèces secondaires est clairement observée présente des ratios plus importants. Ainsi les ratios les plus élevés ont été observés sur les particules les plus fines, indiquant clairement la formation des NHAP secondaires dans cette gamme de taille de particules ou en phase gazeuse suivie d'une adsorption des composés formés sur les particules fines présentant donc une surface spécifique très importante.

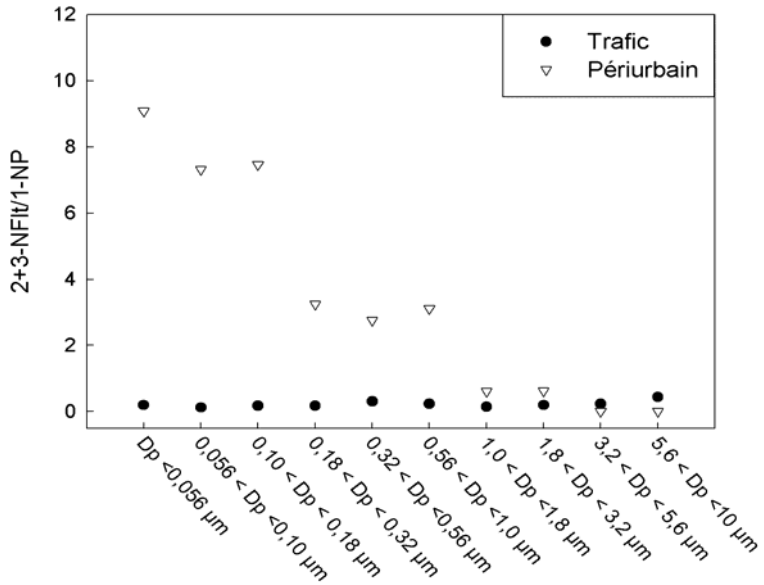


Figure V-5 : Ratio 2+3-nitrofluoranthène/1-nitropyrène (2+3-NFlt/1-NP) sur les sites trafic et périurbain, en fonction de la taille des particules

Ces observations sont cohérentes avec les profils observés dans les différentes classes de taille des particules (mode nucléation : D_p < 0,14 µm ; mode accumulation : 1,4 < D_p < 2,5 µm ; mode grossier : D_p > 2,5 µm) (Figure V-6). En effet, la prédominance du 1-nitropyrène dans les modes de nucléation et accumulation sur le site trafic, confirme que la combustion de carburant (notamment de diesel) est la source majeure de NHAP. Au contraire, sur le site périurbain, les profils variés peuvent être raisonnablement expliqués par la migration importante des NHAP au cours du processus de vieillissement de l'aérosol. De plus la présence majoritaire du 2+3-nitrofluoranthène dans les modes de nucléation et d'accumulation, ainsi que son absence dans le mode grossier, est cohérente avec la formation secondaire de ce denier (formation ou condensation après formation sur les petites particules). Ainsi, la présence en quantité importante des 7-nitrobenz[a]anthracène, benzo[b]fluorénone et benz[a]anthracène-7,12-dione, sur le site périurbain, semble indiquer une origine secondaire de ces composés, ce qui est en en accord avec les résultats des essais de réactivité réalisés au cours de ce travail de thèse. Egalement, la 1,4-anthraquinone présente un profil intéressant sur le site trafic. En effet, ce composé est majoritaire dans le mode nucléation et sa contribution diminue avec l'augmentation de la taille des particules jusqu'à être quasi-absent dans le mode grossier. Ces observations confirment donc qu'il est largement émis par le trafic et sont en totale adéquation avec son absence sur le site périurbain, mais également avec une précédente étude (Perraudin et al., 2007a), pour laquelle, la dégradation de l'anthracène en présence d'ozone avait conduit exclusivement à la formation de 9,10-anthraquinone et d'anthrone. Il est également important de préciser que

lors des études de réactivité réalisées au cours de cette thèse, ce dernier n'a jamais été détecté.

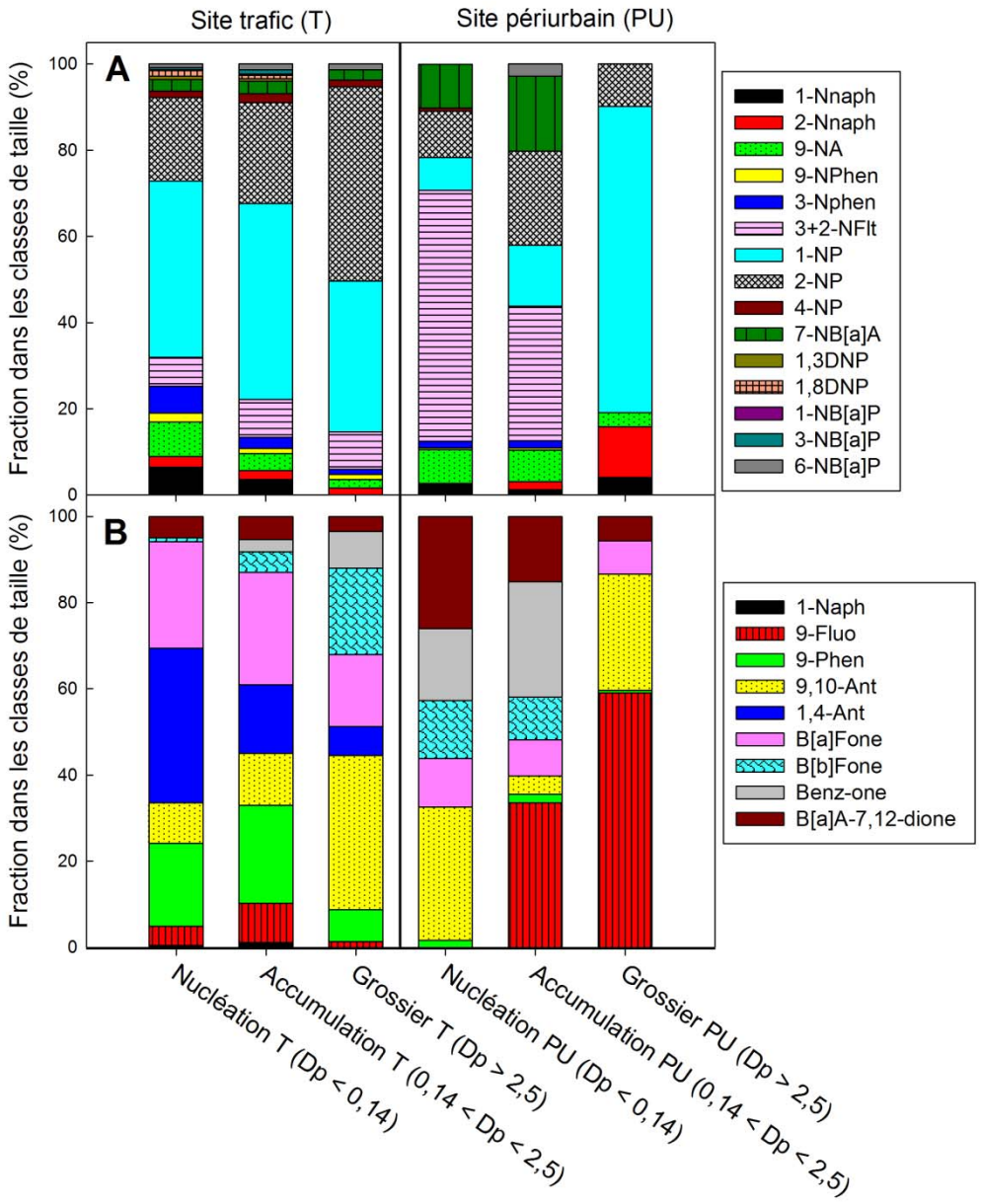


Figure V-6 : Profils des concentrations (%) en NHAP (A) et OHAP (B) dans les différentes classes de tailles sur les sites trafic et périurbain

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Du fait du besoin grandissant d'une meilleure caractérisation de la matière organique particulaire, afin notamment d'appréhender ses impacts sanitaires et environnementaux, d'évaluer ses sources d'émission et d'étudier son devenir et son évolution dans l'atmosphère, une étude des dérivés oxygénés et nitrés des HAP a été réalisée, en combinant deux approches distinctes : des expériences de réactivité en laboratoire et des études de terrain.

La première phase de ce travail a été consacrée à l'étude en atmosphère contrôlée de la réactivité des HAP et de leurs dérivés, associés à des particules naturelles, prélevées dans l'air ambiant. Les résultats obtenus ont tout d'abord permis de démontrer la faisabilité de ce type d'expériences. En effet, l'étude de l'exposition de particules atmosphériques ambiantes, n'avait, à notre connaissance, jamais été réalisée. Ainsi, les conclusions en termes d'homogénéité des filtres utilisés lors des expériences et la répétabilité convenable des résultats, indiquent que ce type d'approche est potentiellement transposable vis-à-vis d'autres composés d'intérêt.

De façon générale, les résultats obtenus lors de ces expériences ont permis de montrer que la dégradation des HAP et de leurs dérivés est effective avec tous les oxydants (ou couple d'oxydants) étudiés (O_3, OH, NO_2/O_3). En accord avec la littérature, le B[a]P apparaît dans ce travail comme étant le HAP le plus réactif. Mais, la dégradation du B[e]P et de l'In[1,2,3-cd]P, pourtant considérés comme stables, a également été mise en évidence ici. Les résultats ont par ailleurs montré que les réactions de dégradation des HAP par les principaux oxydants atmosphériques conduisent de manière significative à la formation de dérivés oxygénés et nitrés de HAP, même si les quantités de produits formés ne permettent pas toujours de boucler les bilans de masse des composés étudiés. De nombreux autres produits de réactions, qui n'ont pas été détectés ou quantifiés ici, sont donc formés, comme par exemple des HAP dinitrés ou hydroxylés, qui ont par ailleurs déjà été identifiés lors d'études de réactivité des HAP avec le radical NO_3, mais également mesurés dans l'atmosphère par différents auteurs (e.g. Barrado et al., 2007; Simoneit et al., 2007; Zhang et al., 2011). Au contraire, certains OHAP semblent être formés à partir d'autres espèces que les simples HAP parents considérés ici : la question se pose aujourd'hui de savoir si les HAP méthylés pourraient éventuellement conduire à la formation des OHAP ciblés.

Enfin, il est très important de noter que les différences observées entre les résultats issus de ce travail et ceux rapportés dans la littérature, confirment l'influence majeure de la nature du substrat (et donc de la particule elle-même) dans les réactions hétérogènes et mettent en valeur l'intérêt considérable de travailler en laboratoire directement sur des particules naturelles prélevées dans l'air ambiant. Bien sûr, l'utilisation de particules modèles garde tout son intérêt et sa complémentarité du fait de la possibilité de contrôler les différents paramètres d'intérêt.

Afin d'assurer la plus grande qualité de résultats, l'incertitude liée aux prélèvements, ainsi qu'à l'analyse, a été calculée selon l'approche GUM, et ce pour la première fois dans le cas des dérivés de HAP. Les résultats ont montré des incertitudes allant de 51 à 308 % selon le composé considéré, dont la grande majorité était due à l'incertitude liée aux taux de récupération affichés vis-à-vis des matériaux de référence.

La formation/dégradation de composés au cours de l'échantillonnage a également été abordée en réalisant des prélèvements en parallèle en utilisant un préleveur conventionnel et un autre muni d'un filtre à ozone, de type dénudeur (à base de MnO_2), déployés sur deux sites de typologies différentes (trafic et périurbain). Les résultats obtenus n'ont pas permis de montrer des rapports de concentrations « préleveur dénuder/préleveur conventionnel » (ou DR : dénudeur ratio) significativement supérieurs à 1, y compris pour le B[a]P, pourtant très réactif. A contrario, la présence de dénudeur semble réduire l'artefact positif dû à l'adsorption des composés les plus volatils sur le filtre, ceux-ci étant piégés en partie par le dénudeur. De plus, des DR inférieurs à 1 pour certains OHAP (B[a]Fone et B[a]A-7,12-dione) semblent indiquer leur probable formation pendant la phase de prélèvement. Compte tenu de la variabilité des résultats et des informations disponibles dans la littérature, l'utilisation de ce type de dénudeur semble délicate à mettre en place de manière réglementaire.

Les résultats obtenus lors des campagnes de mesure de terrain, réalisées sur deux sites différents (trafic et périurbain), ont permis de mettre en évidence l'influence des différentes sources liées, entre autres, à la typologie du site. Ainsi, les concentrations observées sur le site trafic étaient environ dix fois plus importantes que celles mesurées sur le site périurbain, quelle que soit l'espèce considérée (HAP, OHAP ou NHAP). Si les HAP et OHAP majeurs sont similaires sur les deux sites instrumentés (pyrène et fluoranthène, et 9,10-anthraquinone), les NHAP majoritaires observés sont le 1-nitropyrène (essentiellement primaire) et le 2+3-nitrofluoranthène (composé secondaire), pour les sites trafic et périurbain, respectivement. Ces observations indiquent l'influence importante de sources secondaires sur le site périurbain, alors que le site trafic semble logiquement majoritairement exposé à des sources primaires.

La différence engendrée par la variabilité des sources a également été étudiée en considérant les possibles relations existantes entre les différents paramètres mesurés. Ainsi, l'étude des corrélations entre les HAP, OHAP et NHAP, vis-à-vis d'autres paramètres physico-chimiques disponibles (comme les concentrations en NO_x, CO, PM_{10}…) a permis de démontrer que l'émission primaire des OHAP par la source véhiculaire (combustion), sur le site trafic, était prépondérante. Les HAP et les NHAP semblent avoir une source additionnelle sur ce même site, qui pourrait être due en partie à la remise en suspension des particules déposées/accumulées sur le bitume.

Par ailleurs, l'influence de certains paramètres physico-chimiques tels que la solubilité dans l'eau (sur les profils chimiques des HAP et NHAP par rapport aux OHAP) a pu être mise en évidence lors d'épisodes de fortes précipitations.

En accord avec les résultats rapportés dans la littérature, l'étude de la distribution particulaire en taille, a montré que les OHAP et NHAP sont essentiellement (> 85 %) associés aux particules fines (D_p < 2,5 µm), accentuant la problématique sanitaire de ces composés. En effet, en plus d'être plus toxiques que leurs HAP parents, ils vont pénétrer plus profondément dans l'organisme en étant liés aux particules les plus fines. De plus, l'association des OHAP à la même gamme de taille que les particules issues des émissions véhiculaires (0,14 µm), sur le site trafic, confirment une source commune. Malgré une part d'émission également liée au trafic, la distribution bimodale des NHAP (0,14 et 1,4 µm), appuie l'hypothèse d'une source autre que le trafic, attribuée à la possible resuspension des particules.

Enfin, l'approche combinée de l'étude de la distribution en taille des NHAP et OHAP particulaires, appliquée à des composés caractéristiques (primaires ou secondaires) et couplée à l'étude des profils chimiques dans les différentes classes de taille, a permis d'obtenir des informations sur les origines primaires et/ou secondaires de ces composés. Ainsi, la prédominance sur le site trafic du 1-NP dans les modes nucléation et accumulation, couplée à sa distribution en taille étalée sur le site périurbain, confirme son émission importante par le trafic. A l'opposé, la distribution en taille étroite du 2+3-NFlt sur le site périurbain et son abondance dans les modes nucléation et accumulation (alors qu'il est absent du mode grossier), suggèrent une formation secondaire importante. De plus, l'étude granulométrique du ratio 2+3-NFlt/1-NP sur le site périurbain, indique que la formation secondaire est majoritaire sur les particules plus fines. En se basant sur ces observations, ainsi que sur les expériences de réactivité, la part importante des 7-NB[a]A, B[a]A-7,12-dione et B[b]Fone dans les modes nucléation et accumulation, observée sur le site périurbain, laisse penser qu'une origine secondaire de ces composés existait sur ce site. A l'inverse, la diminution de la proportion de 1,4-anthraquinone sur le site trafic, couplée à son absence du

site périurbain, ainsi qu'au bilan des expériences de réactivité (la 1,4-anthraquinone n'étant pas observée par dégradation de l'anthracène) suggèrent que son origine dans l'air ambiant est exclusivement primaire.

Les résultats de ces travaux de thèse, alliant différents aspects de la chimie atmosphérique, ouvrent la voie à de nombreuses perspectives.

Les expériences de réactivité réalisées sur des échantillons naturels de particules d'air ambiant, dont la faisabilité a été montrée ici, sont transposables à d'autres familles de composés et pourront être développées (c'est d'ailleurs aujourd'hui le cas avec le début d'une étude de la réactivité du lévoglucosan, composé particulaire prélevé dans l'air ambiant et utilisé comme traceur de la combustion de biomasse : post-doctorat de Caroline Rio, INERIS/EPOC-LPTC). Il conviendrait également de mener des essais illustrant les autres processus de dégradation/formation des dérivés de HAP, tels que des réactions en présence de NO_2 seul, du radical nitrate, de N_2O_5 ou par exposition à la lumière (photolyse directe). De plus, en s'appuyant sur des études réalisées, sur des particules modèles, l'étude d'autres produits de dégradations des HAP devra être considérée, comme par exemple la 1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde ou l'anthrone, identifiés dans un travail précédent par notre équipe (Perraudin et al., 2007), qui avait permis de boucler une part importante des bilans de masse du phénanthrène et de l'anthracène, respectivement. Egalement il serait intéressant d'étudier certains composés ayant été identifiés en concentrations importantes dans l'air ambiant, tels notamment la benzophénone ou la 9-phénanthrènequinone (Andreou et Rapsomanikis, 2009). L'analyse de composés jusqu'alors non ciblés ici, tels que les dérivés hydroxylés et dinitrés, permettra également d'améliorer les bilans de masses des composés étudiés lors de leurs réactions. Il serait aussi particulièrement intéressant d'effectuer des études de réactivité en utilisant des particules naturelles d'air ambiant prélevées sur des sites de typologies différentes. De plus, l'exposition de particules prélevées directement à l'émission (combustion de biomasse par exemple), devrait permettre d'étudier la différence de réactivité en fonction du type d'adsorption des composés sur les particules (surface vs. cœur). Enfin, la réalisation d'études cinétiques approfondies semble nécessaire pour mesurer des constantes de vitesse de dégradation les plus représentatives possibles des réactions qui ont lieu dans l'atmosphère, afin de proposer des temps de vie pour les différentes espèces considérées les plus proches de la réalité.

D'un point de vue réglementaire et dans un souci de refléter au mieux les quantités réelles de HAP présents dans l'atmosphère, le développement et la validation de dénudeurs à oxydants (au sens large, incluant O_3, NO_2…) semblent indispensables. Ce type d'action a

d'ailleurs été vivement encouragé au cours du dernier comité CEN (Comité européen de normalisation) relatif à la mesure des HAP (B[a]P) dans l'air ambiant (CEN, 2011).

Devant la relation évidente existante entre la taille des particules et leurs impacts sanitaires, il serait intéressant d'étudier la granulométrie des NHAP et OHAP, sur des sites de même typologie mais prélevés à des saisons différentes, afin d'attribuer la part exacte de chacun de ces paramètres, sur la distribution en taille des composés. L'approche permettant d'évaluer le caractère primaire ou secondaire d'un composé particulaire, basée sur l'étude de son profil chimique en fonction de la taille des particules et proposée dans cette étude, serait également à évaluer sur des sites de typologies différentes.

Les résultats obtenus ici ont également permis de montrer qu'il serait important d'avoir une résolution d'étude temporelle plus fine avec des pas de temps de prélèvements plus courts (4 h par exemple), pour étudier les différents processus et devenir des HAP, OHAP et NHAP dans l'air ambiant (Lammel et al., 2010a; Lammel et al., 2010b). En effet, ce type d'approche permettrait de prendre en compte le cycle de l'activité humaine journalière, le cycle journalier des oxydants majeurs (ozone, OH, NO_x), et la variation des conditions météorologiques à une échelle de temps plus courte (épisodes pluvieux par exemple).

Enfin, l'étude des processus d'oxydation des HAP présents en phase gazeuse et donc la formation de composés secondaires tels que les OHAP et NHAP apparait comme essentielle d'un point de vue global. En effet, des études récentes sur les HAP ont montré que, contre toute attente, ces composés semblent former 3 à 4 fois plus d'AOS (aérosol organique secondaire) que les composés monoaromatiques. Ils représenteraient donc une source très importante d'AOS, notamment en milieu urbain, source complètement négligée jusqu'ici par les modèles de chimie atmosphérique (Chan et al., 2009; Kautzman et al., 2009; Pye et Seinfeld, 2010). Ce type de travaux est aujourd'hui en cours au laboratoire EPOC-LPTC dans le cadre de la thèse de Matthieu Riva (ADEME).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Adams, K. M., Japar, S. M. and Pierson, W. R. (1986). Development of a MnO_2-coated, cylindrical denuder for removing NO_2 from atmospheric samples. Atmospheric Environment **20** (6) 1211-1215.

Aiken, A. C., Decarlo, P. F., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Huffman, J. A., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Mohr, C., Kimmel, J. R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P. J., Canagaratna, M. R., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U. and Jimenez, J. L. (2008). O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry. Environmental Science & Technology **42** (12) 4478-4485.

Airparif (2011). Origine des particules en île-de-france. (p. 65) AIPARIF-LSCE, http://www.airparif.asso.fr/_pdf/publications/rapport-particules-110914.pdf.

Akimoto, Y., Aoki, T., Nito, S. and Inouye, Y. (1997). Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from MSW incinerator fly ash. Chemosphere **34** (2) 263-273.

Albinet, A., Besombes, J.-L., Budzinski, H., Villenave, E., Jaffrezo, J. L. and Leoz-Garziandia, E. (2004). Seasonal variation of PAH particle size distribution and gas/particle partitioning in two alpines valleys., Journal of Aerosol Science, 35, s1051.

Albinet, A. (2006). Hydrocarbures aromatiques polycycliques et leurs dérivés nitrés et oxygénés dans l'air ambiant : caractérisation physico-chimique et origine. Thèse, Université Bordeaux 1

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E. (2006). Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation. Journal of Chromatography A **1121** (1) 106-113.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E. (2007a). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources. Science of The Total Environment **384** (1-3) 280-292.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E. (2007b). Sampling precautions for the measurement of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. Atmospheric Environment **41** (23) 4988-4994.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E. and Jaffrezo, J.-L. (2008a). Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys Part 2: Particle size distribution. Atmospheric Environment **42** (1) 55-64.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E. and Jaffrezo, J.-L. (2008b). Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys: Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning. Atmospheric Environment **42** (1) 43-54.

Albinet, A., Papaiconomou, N., Estager, J., Suptil, J. and Besombes, J.-L. (2010). A new ozone denuder for aerosol sampling based on an ionic liquid coating. Analytical and Bioanalytical Chemistry **396** (2) 857-864.

Alebic-Juretic, A., Cvitas, T. and Klasinc, L. (1990). Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier. Environmental Science & Technology **24** (1) 62-66.

Alebic-Juretic, A., Cvitas, T. and Klasinc, L. (2000). Kinetics of heterogeneous ozone reactions. Chemosphere **41** (5) 667-670.

Allen, J. O. (1997). Atmospheric partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and oxygenated PAH. Thèse, Massachussetts Institute of Technology

Allen, J. O., Dookeran, N. M., Smith, K. A., Sarofim, A. F., Taghizadeh, K. and Lafleur, A. L. (1996). Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. Environmental Science and Technology **30** (3) 1023-1031.

Allen, J. O., Dookeran, N. M., Taghizadeh, K., Lafleur, A. L., Smith, K. A. and Sarofim, A. F. (1997). Measurement of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol. Environmental Science & Technology **31** (7) 2064-2070.

Allen, A. G., Nemitz, E., Shi, J. P., Harrison, R. M. and Greenwood, J. C. (2001). Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. Atmospheric Environment **35** (27) 4581-4591.

Amador-Muñoz, O., Villalobos-Pietrini, R., Agapito-Nadales, M. C., Munive-Colín, Z., Hernández-Mena, L., Sánchez-Sandoval, M., Gómez-Arroyo, S., Bravo-Cabrera, J. L. and Guzmán-Rincón, J. (2010). Solvent extracted organic matter and polycyclic aromatic hydrocarbons distributed in size-segregated airborne particles in a zone of México City: Seasonal behavior and human exposure. Atmospheric Environment **44** (1) 122-130.

Andreae, M. O. and Henderson-sellers, A. (1995). Chapter 10: Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels. World Survey of Climatology **16** 347-398.

Andreou, G. and Rapsomanikis, S. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in the urban atmosphere of Athens. Journal of Hazardous Materials **172** (1) 363-373.

Araki, Y., Tang, N., Ohno, M., Kameda, T., Toriba, A. and Hayakawa, K. (2009). Analysis of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in gas/particle phases separately collected by a high-volume air sampler equipped with a column packed with XAD-4 resin. Journal of Health Science **55** (1) 77-85.

Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R., Winer, A. M., Ramdahl, T. and Pitts Jr, J. N. (1986). The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x. Atmospheric Environment **20** (12) 2339-2345.

Arey, J., Zielinska, B., Harger, W. P., Atkinson, R. and Winer, A. M. (1988). The contribution of nitrofluoranthenes and nitropyrenes to the mutagenic activity of ambient particulate organic-matter collected in southern-California. Mutation Research **207** (2) 45-51.

Arey, J. (1998). Atmospheric reactions of PAHs including formation of nitroarenes. In "The handbook of environmental chemistry, PAHs and related compounds". Berlin.

Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B., Pitts Jr, J. N. and Winer, A. M. (1987). Evidence for the transformation of polycyclic organic matter in the atmosphere. Atmospheric Environment **21** (10) 2261-2262.

Atkinson, R. and Aschmann, S. M. (1987). Kinetics of the gas-phase reactions of alkylnaphthalenes with O_3, N_2O_5 and OH radicals at 298 ± 2 K. Atmospheric Environment **21** (11) 2323-2326.

Atkinson, R., Aschmann, S. M., Arey, J., Barbara, Z. and Schuetzle, D. (1989). Gas-phase atmospheric chemistry of 1- and 2-nitronaphthalene and 1,4-naphthoquinone. Atmospheric Environment (1967) **23** (12) 2679-2690.

Atkinson, R. (1990). Gas-phase tropospheric chemistry of organic-compounds - a review. Atmospheric Environment Part A-General Topics **24** (1) 1-41.

Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B. and Aschmann, S. M. (1990). Kinetics and nitro-products of the gas-phase OH and NO_3 radical-initiated reactions of naphthalene-d8, fluoranthene-d10, and pyrene. International Journal of Chemical Kinetics **22** (9) 999-1014.

Atkinson, R. and Arey, J. (1994). Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic-hydrocarbons - Formation of atmospheric mutagens. Environmental Health Perspectives **102** 117-126.

Atkinson, R. and Arey, J. (1997). Lifetimes and fates of toxic air contaminants in California's atmosphere. Final report to the California air ressources board,

Baduel, C., Monge, M. E., Voisin, D., Jaffrezo, J.-L., George, C., Haddad, I. E., Marchand, N. and D'Anna, B. (2011). Oxidation of atmospheric humic like substances by ozone: A kinetic and structural analysis approach. Environmental Science & Technology **45** (12) 5238-5244.

Baek, S. O., Goldstone, M. E., Kirk, P. W. W., Lester, J. N. and Perry, R. (1991). Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. Chemosphere **22** 503-520.

Bamford, H. A. and Baker, J. E. (2003). Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region. Atmospheric Environment **37** (15) 2077-2091.

Barbas, J. T., Sigman, M. E. and Dabestani, R. (1996). Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel. Environmental Science & Technology **30** (5) 1776-1780.

Barrado, A. I., García, S., Pérez, R. M., Pindado, O., O'Dowd, C. D. and Wagner, P. E. (2007). Measurements of hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols from an urban site of Madrid (Spain). Nucleation and Atmospheric Aerosols, Springer Netherlands**:** 517-521.

Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Dizer, H. and 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 Environmental Research **47** (1) 17-47.

Bedjanian, Y. and Nguyen, M. L. (2010). Kinetics of the reactions of soot surface-bound polycyclic aromatic hydrocarbons with O_3. Chemosphere **79** (4) 387-393.

Bedjanian, Y., Nguyen, M. L. and Le Bras, G. (2010). Kinetics of the reactions of soot surface-bound polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radicals. Atmospheric Environment **44** (14) 1754-1760.

Behymer, T. D. and Hites, R. A. (1985). Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates. Environmental Science & Technology **19** (10) 1004-1006.

Behymer, T. D. and Hites, R. A. (1988). Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. Environmental Science & Technology **22** (11) 1311-1319.

Beije, B. and Moller, L. (1988). 2-Nitrofluorene and related-compounds - prevalence and biological effects. Mutation Research **196** (2) 177-209.

Bell, D. A. and Kamens, R. M. (1986). Photodegradation of Wood Smoke Mutagens under Low NO_x Conditions. Atmospheric Environment **20** (2) 317-321.

Berico, M., Luciani, A. and Formignani, M. (1997). Atmospheric aerosol in an urban area--measurements of TSP and PM_{10} standards and pulmonary deposition assessments. Atmospheric Environment **31** (21) 3659-3665.

Bertram, A. K., Ivanov, A. V., Hunter, M., Molina, L. T. and Molina, M. J. (2001). The reaction probability of OH on organic surfaces of tropospheric interest. The Journal of Physical Chemistry A **105** (41) 9415-9421.

Besombes, J.-L., Maître, A., Patissier, O., Marchand, N., Chevron, N., Stoklov, M. and Masclet, P. (2001). Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator. Atmospheric Environment **35** (35) 6093-6104.

bin Abas, M. R., Simoneit, B. R. T., Elias, V., Cabral, J. A. and Cardoso, J. N. (1995). Composition of higher molecular weight organic matter in smoke aerosol from biomass combustion in Amazonia. Chemosphere **30** (5) 995-1015.

Bliefert, C. and Perraud, R. (2001). Chimie de l'environnement (air, eau, sols et déchets) Paris.

Bond, T. C., Streets, D. G., Yarber, K. F., Nelson, S. M., Woo, J.-H. and Klimont, Z. (2004). A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. Journal of Geophysical Research **109** (D14) D14203.

Bostrom, C. E., Gerde, P., Hanberg, A., Jernstrom, B., Johansson, C., Kyrklund, T., Rannug, A., Tornqvist, M., Westerholm, R. and Victorin, K. (1999). Cancer risk assessment, indicators and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the ambient air. Swedish Environmental Protection Agency,

Breivik, K., Vestreng, V., Rozovskaya, O. and Pacyna, J. M. (2006). Atmospheric emissions of some POPs in Europe: a discussion of existing inventories and data needs. Environmental Science & Policy **9** (7-8) 663-674.

Brorström, E., Grennfelt, P. and Lindskog, A. (1983). The effect of nitrogen dioxide and ozone on the decomposition of particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons during sampling from the atmosphere. Atmospheric Environment (1967) **17** (3) 601-605.

Buick, J. B., Lowry, R. C. and Magee, T. R. A. (1999). Pulmonary aspects of nitrogen dioxide toxicity. Resources, Conservation and Recycling **27** 89-97.

Bunce, N. J., Liu, L., Zhu, J. and Lane, D. A. (1997). Reaction of naphthalene and its derivatives with hydroxyl radicals in the gas phase. Environmental Science & Technology **31** (8) 2252-2259.

Butler, J. D. and Crossley, P. (1981). Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles. Atmospheric Environment **15** (1) 91-94.

Calvert, J. G., Atkinson, R., Becker, K. H., Kamens, R. M., Seinfeld, J. H., Wallington, T. J. and Yarwood, G. (2002). The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons. New York.

Cape, J. N., Cornell, S. E., Jickells, T. D. and Nemitz, E. (2011). Organic nitrogen in the atmosphere - Where does it come from? A review of sources and methods. Atmospheric Research **102** (1-2) 30-48.

Carrara, M., Wolf, J.-C. and Niessner, R. (2010). Nitro-PAH formation studied by interacting artificially PAH-coated soot aerosol with NO_2 in the temperature range of 295-523 K. Atmospheric Environment **44** (32) 3878-3885.

Carrara, M. and Niessner, R. (2011). Impact of a NO(2)-regenerated diesel particulate filter on PAH and NPAH emissions from an EURO IV heavy duty engine. Journal of Environmental Monitoring **13** (12) 3373-3379.

Cazaunau, M. (2009). Oxydation atmosphérique hétérogène de HAP et de PBDE : cinétique, produits et génotoxicité. Thèse, Université Bordeaux 1

Cazaunau, M., Le Menach, K., Budzinski, H. and Villenave, E. (2010). Atmospheric heterogeneous reactions of benzo[a]pyrene. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics **224** (7-8) 1151-1170.

Cecinato, A., Marino, F., Di Filippo, P., Lepore, L. and Possanzini, M. (1999). Distribution of n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates. Journal of Chromatography A **846** (1-2) 255-264.

Cecinato, A., Mabilia, R. and Marino, F. (2000). Relevant organic components in ambient particulate matter collected at Svalbard Islands (Norway). Atmospheric Environment **34** (29-30) 5061-5066.

CEN (2011). 26th Meeting of CEN/TC 264/WG 21 “Measurement method for BaP”.

Chan, A. W. H., Kautzman, K. E., Chhabra, P. S., Surratt, J. D., Chan, M. N., Crounse, J. D., Kürten, A., Wennberg, P. O., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. (2009). Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs). Atmospheric Chemistry and Physics **9** (9) 3049-3060.

Chen, S.-J., Liao, S.-H., Jian, W.-J. and Lin, C.-C. (1997). Particle size distribution of aerosol carbons in ambient air. Environment International **23** (4) 475-488.

Cho, A. K., Di Stefano, E., You, Y., Rodriguez, C. E., Schmitz, D. A., Kumagai, Y., Miguel, A. H., Eiguren-Fernandez, A., Kobayashi, T., Avol, E. and Froines, J. R. (2004). Determination of four quinones in diesel exhaust particles, SRM 1649a, an atmospheric $PM_{2.5}$. Aerosol Science and Technology **38** 68-81.

Choudhury, D. R. (1982). Characterization of polycyclic ketones and quinones in diesel emission particulates by gas chromatography/mass spectrometry. Environmental Science & Technology **16** (2) 102-106.

Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Zacchei, P., Miguel, A. H. and Vasconcellos, P. D. (1996). Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere. Journal of Geophysical Research-Atmospheres **101** (D14) 19567-19581.

CITEPA (2011). Substances relatives à la contamination par les polluants organoiques persistants.CITEPA, http://www.citepa.org/emissions/nationale/Pop/Emissions_FRmt_POP.pdf.

Clyne, M. A. A. and Monkhouse, P. B. (1977). Atomic resonance fluorescence for rate constants of rapid bimolecular reactions. Part 5. Hydrogen atom reactions; H + NO_2 and H + O_3. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics **73** 298-309.

Collet, S. (2002). Emissions liées à la combustion du bois par les foyers domestiques. INERIS,

Combet, E., Jarosz, J., Martin-Bouyer, M., Paturel, L. and Saber, A. (1993). Mesure par spectrofluorimétrie Shpol'skii des emissions unitaires en HAP de 30 véhicules légers à essence et diesels selon huit cycles représentatifs. The Science of The Total Environment **134** (1-3) 147-160.

Cotham, W. E. and Bidleman, T. F. (1992). Laboratory investigations of the partitioning of organochlorine compounds between the gas phase and atmospheric aerosols on glass fiber filters. Environmental Science & Technology **26** (3) 469-478.

Coutant, R. W., Brown, L., Chuang, J. C., Riggin, R. M. and Lewis, R. G. (1988). Phase distribution and artifact formation in ambient air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons. Atmospheric Environment (1967) **22** (2) 403-409.

Cvrckova, O. and Ciganek, M. (2005). Photostability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs)in dichloromethane and isooctane solutions. Polycyclic Aromatic Compounds **25** (2) 141-56.

del Rosario Sienra, M. and Rosazza, N. G. (2006). Occurrence of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in urban particulate matter PM_{10}. Atmospheric Research **81** (4) 265-276.

Delmas, R., Mégie, G. and Peuch, V.-H. (2005). Physique et chimie de l'atmosphère. Belin

DeMarini, D. M., Shelton, M. L. and Bell, D. A. (1996). Mutation spectra of chemical fractions of a complex mixture: role of nitroarenes in the mutagenic specificity of municipal waste incinerator emissions. Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis **349** (1) 1-20.

Devos, O., Combet, E., Tassel, P. and Paturel, L. (2005). Exhaust emissions of PAHs of passenger cars. Polycyclic Aromatic Compounds **26** (1) 69-78.

Di Filippo, P., Riccardi, C., Pomata, D., Gariazzo, C. and Buiarelli, F. (2009). Seasonal abundance of particle-phase organic pollutants in an urban/industrial atmosphere. Water, Air and Soil pollution **211** 231-250.

Di Filippo, P., Riccardi, C., Pomata, D. and Buiarelli, F. (2010). Concentrations of PAHs, and nitro- and methyl- derivatives associated with a size-segregated urban aerosol. Atmospheric Environment **44** 2742-2749.

Didyk, B. M., Simoneit, B. R. T., Alvaro Pezoa, L., Luis Riveros, M. and Anselmo Flores, A. (2000). Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization. Atmospheric Environment **34** (8) 1167-1179.

Dimashki, M., Harrad, S. and Harrison, R. M. (2000). Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. Atmospheric Environment **34** (15) 2459-2469.

Dockery, D. W., Schwartz, J. and Spengler, J. D. (1992). Air pollution and daily mortality: Associations with particulates and acid aerosols. Environmental Research **59** (2) 362-373.

Dockery, D. W. (2009). Health effects of particulate air pollution. Annals of Epidemiology **19** (4) 257-263.

Donahue, N. M., Robinson, A. L. and Pandis, S. N. (2009). Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol. Atmospheric Environment **43** (1) 94-106.

Duan, J. C., Bi, X. H., Tan, J. H., Sheng, G. Y. and Fu, J. M. (2005). The differences of the size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) between urban and rural sites of Guangzhou, China. Atmospheric Research **78** (3-4) 190-203.

Durant, J. L., Busby, W. F., Lafleur, A. L., Penman, B. W. and Crespi, C. L. (1996). Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. Mutation Research/Genetic Toxicology **371** (3-4) 123-157.

Durant, J. L., Lafleur, A. L., Plummer, E. F., Taghizadeh, K., Busby, W. F. and Thilly, W. G. (1998). Human lymphoblast mutagens in urban airborne particles. Environmental Science & Technology **32** (13) 1894-1906.

EEA (2007). Air pollution in Europe 1990-2004. EEA report N°2/2007. European Environmental Agency,

Eiguren-Fernandez, A., Miguel, A. H., Di Stefano, E., Schmitz, D. A., Cho, A. K., Thurairatnam, S., Avol, E. L. and Froines, J. R. (2008a). Atmospheric distribution of gas- and particle-phase quinones in Southern California. Aerosol Science and Technology **42** (10) 854-861.

Eiguren-Fernandez, A., Miguel, A. H., Lu, R., Purvis, K., Grant, B., Mayo, P., Di Stefano, E., Cho, A. K. and Froines, J. (2008b). Atmospheric formation of 9,10-phenanthraquinone in the Los Angeles air basin. Atmospheric Environment **42** (10) 2312-2319.

Einaga, H. and Futamura, S. (2004). Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides. Journal of Catalysis **227** (2) 304-312.

El Haddad, I., Marchand, N., Temime-Roussel, B., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J. L., Baduel, C., Voisin, D., Armengaud, A. and Jaffrezo, J. L. (2011). Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille. Atmospheric Chemistry and Physics **11** (5) 2059-2079.

Esteve, W. (2002). Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules carbonées d'intérêt atmosphérique : Développements analytiques, cinétique et mécanistique. Thèse, Université Bordeaux 1

Esteve, W., Budzinski, H. and Villenave, E. (2003). Heterogeneous reactivity of OH radicals with phenanthrene Polycyclic Aromatic Compounds **23** 441-456.

Esteve, W., Budzinski, H. and Villenave, E. (2004). Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO_2 and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1-2 µm calibrated graphite particles. Atmospheric Environment **38** (35) 6063-6072.

Esteve, W., Budzinski, H. and Villenave, E. (2006). Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO_2 and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a. Atmospheric Environment **40** (2) 201-211.

Estrellan, C. R. and Iino, F. (2010). Toxic emissions from open burning. Chemosphere **80** (3) 193-207.

European Official Journal (1999). Directive 1999/30/EC of the European parliament and of the council of 22 April 1999 relating to sulfur dioxide, nitrogen dioxyde and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air (29/06/1999)**:** L163:41–60.

European Official Journal (2002). Directive 2002/3/EC of the European parliament and of the council of 12 February 2002 relating to ozone (03/03/2002)**:** L67:14–30.

European Official Journal (2005). Directive 2004/107/CE of the European parliament and of the council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air (26/01/2005)**:** L23:3–16.

European Official Journal (2008). Directive 2008/50/EC of the European parliament and of the council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe (11/06/2008)**:** L152:1–44.

Fan, Z., Chen, D., Birla, P. and Kamens, R. M. (1995). Modeling of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon formation and decay in the atmosphere. Atmospheric Environment **29** (10) 1171-1181.

Fan, Z. H., Kamens, R. M., Hu, J. X., Zhang, J. B. and McDow, S. (1996a). Photostability of nitro polycyclic aromatic hydrocarbons on combustion soot particles in sunlight. Environmental Science & Technology **30** (4) 1358-1364.

Fan, Z. H., Kamens, R. M., Zhang, J. B. and Hu, J. X. (1996b). Ozone-nitrogen dioxide-NPAH heterogeneous soot particle reactions and modeling NPAH in the atmosphere. Environmental Science & Technology **30** (9) 2821-2827.

Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Boreave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J. L., Besombes, J. L., Personnaz, M. B., Sciare, J., Wortham, H., George, C. and D'Anna, B. (2010). Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). Atmospheric Chemistry and Physics **10** (12) 5295-5314.

Feilberg, A., Kamens, R. M., Strommen, M. R. and Nielsen, T. (1999). Photochemistry and partitioning of semivolatile nitro-PAH in the atmosphere. Polycyclic Aromatic Compounds **14** (1-4) 151-160.

Feilberg, A. and Nielsen, T. (2000a). Effect of aerosol chemical composition on the photodegradation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Science & Technology **34** (5) 789-797.

Feilberg, A. and Nielsen, T. (2000b). Photodegradation of nitro-PAHs in viscous organic media used as models of organic aerosols. Environmental Science & Technology **35** (1) 108-113.

Feilberg, A., B. Poulsen, M. W., Nielsen, T. and Henrik, S. (2001). Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark. Atmospheric Environment **35** (2) 353-366.

Feilberg, A. and Nielsen, T. (2001). Photodegradation of nitro-PAHs in viscous organic media used as models of organic aerosols. Environmental Science & Technology **35** (1) 108-113.

Fernandez, P., Grimalt, J. O. and Vilanova, R. M. (2002). Atmospheric gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in high mountain regions of europe. Environmental Science & Technology **36** (6) 1162-1168.

Finaylson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, J. N. (1986). Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques New York.

Finaylson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, J. N. (1997). Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. Science **276** 1045-1051.

Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, J. N. (2000). Chemistry of the upper and lower atmosphere. New York.

Fioressi, S. and Arce, R. (2005). Photochemical transformations of benzo[e]pyrene in solution and adsorbed on silica gel and alumina surfaces. Environmental Science & Technology **39** (10) 3646-3655.

Fuzzi, S. (2002). Organic component of aerosols and clouds EUROTRAC-2 Symposium 2002, Garmisch-Partenkirchen, Germany.

Gang, Y. and Xiaobai, X. (1992). Investigation of aqueous solubilities of nitro-PAH by dynamic couple-column HPLC. Chemosphere **24** (12) 1699-1705.

Gao, S., Zhang, Y., Meng, J. and Shu, J. (2009). Online investigations on ozonation products of pyrene and benz[a]anthracene particles with a vacuum ultraviolet photoionization aerosol time-of-flight mass spectrometer. Atmospheric Environment **43** (21) 3319-3325.

Garivait, H., Polprasert, C., Yoshizumi, K. and Reutergardh, L. B. (2001). Airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in Bangkok urban air: part II. Level and distribution. Polycyclic Aromatic Compounds **18** (3) 325-350.

Ge, X., Wexler, A. S. and Clegg, S. L. (2011). Atmospheric amines - Part I. A review. Atmospheric Environment **45** (3) 524-546.

Gladtke, D. (2007). Monitoring of PAH's, heavy metals and mercury. particles & photo-oxidants in Europe, Prague.

Goriaux, M., Jourdain, B., Temime, B., Besombes, J. L., Marchand, N., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E. and Wortham, H. (2006). Field comparison of particulate PAH measurements using a low-flow denuder device and conventional sampling systems. Environmental Science & Technology **40** (20) 6398-6404.

Grosjean, D., Fung, K. and Harrison, J. (1983). Interactions of polycyclic aromatic hydrocarbons with atmospheric pollutants. Environmental Science & Technology **17** (11) 673-679.

Guoliang, C. A. O., Xiaoye, Z. and Fangcheng, Z. (2006). Inventory of black carbon and organic carbon emissions from China. Atmospheric Environment **40** (34) 6516-6527.

Gupta, S., Kumar, K., Srivastava, A., Srivastava, A. and Jain, V. K. (2011). Size distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in aerosol particle samples from the atmospheric environment of Delhi, India. Science of The Total Environment **409** (22) 4674-4680.

Gustafson, K. E. and Dickhut, R. M. (1996). Particle/gas concentrations and distributions of PAHs in the atmosphere of southern Chesapeake Bay Environmental Science & Technology **31** (1) 140-147.

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T. F., Monod, A., Prevot, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R. and Wildt, J. (2009). The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. Atmospheric Chemistry and Physics **9** (14) 5155-5236.

Harel, G. and Leoz-Garziandia, E. (2010). Evaluation de l'artefact de mesure induit par l'ozone pour la détermination de la concentration en benzo[a]pyrène dans l'air ambiant : Bilan. LCSQA / INERIS, www.lcsqa.org.

Hayakawa, K., Butoh, M., Hirabayashi, Y. and Miyazaki, M. (1994). Determination of 1,3-dinitropyrenes 1,6-dinitropyrenes 1,8-dinitropyrenes and 1-nitropyrene in-vehicle exhaust particulates. Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health **40** (1) 20-25.

Hayakawa, K., Kawaguchi, Y., Murahashi, T. and Miyazaki, M. (1995a). Distribution of nitropyrenes and mutagenicity in airborne particulates collected with an Andersen sampler. Mutation Research Letters **348** (2) 57-61.

Hayakawa, K., Murahashi, T., Butoh, M. and Miyazaki, M. (1995b). Determination of 1,3-dinitropyrene, 1,6-dinitropyrene, and 1,8-dinitropyrene and 1-nitropyrene in urban air by high-performance liquid-chromatography using chemiluminescence detection. Environmental Science & Technology **29** (4) 928-932.

Hayakawa, K., Kizu, R. and Ando, K. (1999). Study on atmospheric behaviour and toxicity of carcinogenic nitroarenes by high-performance liquid chromatography using chemiluminescence detection. Chromatography Journal Separation and Detection Science **20** 37-43.

Heard, D. E. (2006). Atmospheric field measurements of the hydroxyl radical using laser-induced fluoresence spectroscopy. Annual Review of Physical Chemistry **57** 191-216.

Heintzenberg, J. (1989). Fine particles in the global troposphere A review. Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology **41** (2) 149-160.

Helmig, D. and Harger, W. P. (1994). OH radical-initiated gas-phase reaction products of phenanthrene. The Science of The Total Environment **148** (1) 11-21.

Hien, T. T., Thanh, L. T., Kameda, T., Takenaka, N. and Bandow, H. (2007). Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter in an urban area of a tropical region: Ho Chi Minh City, Vietnam. Atmospheric Environment **41** (36) 7715-7725.

Holder, P. S., Wehry, E. L. and Mamantov, G. (1994). Photochemical transformation of 1-nitropyrene sorbed on coal fly ash fractions. Polycyclic Aromatic Compounds **4** (3) 135-139.

Holloway, M. P., Biaglow, M. C., McCoy, E. C., Anders, M., Rosenkranz, H. S. and Howard, P. C. (1987). Photochemical instability of 1-nitropyrene, 3-nitrofluoranthene, 1,8-dinitropyrene and their parent polycyclic aromatic hydrocarbons. Mutation Research/Genetic Toxicology **187** (4) 199-207.

Hong, S., Candelone, J.-P., Patterson, C. C. and Boutron, C. F. (1996). History of ancient copper smelting pollution during roman and medieval times recorded in Greenland ice. Science **272** (5259) 246-249.

Houdret, J.-L., Macé, T. and J, P. (2007). Réglementation et normalisation (p. 19). LCSQA, http://www.lcsqa.org/.

Hoyau, V., Jaffrezo, J. L., Garrigues, P., Clain, M. P. and Masclet, P. (1996). Deposition of aerosol in polar region - contamination of the ice sheet by polycyclic aromatic hydrocarbons. Polycyclic Aromatic Compounds **8** (1) 35-44.

IARC (1983). Polynuclear aromatic compounds, Part 1, Chemical, environmental and experimental data.

IARC (1987). Overall evaluation of carcinogenicity an updating of IARC monographs

IARC (2010). Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures.

Inazu, K., Kobayashi, T. and Hisamatsu, Y. (1996). Formation of mutagenic nitrofluoranthenes in the gas-solid heterogeneous reaction of particle-associated fluoranthene in NO_2-O_3-O_2 system. Chemistry Letters **25** (12) 1105-1106.

IPCC (2007). Climate change 2007: The physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the Intergovernmental panel on climate change. Cambridge.

Ishii, S., Hisamatsu, Y., Inazu, K., Kobayashi, T. and Aika, K.-i. (2000). Mutagenic nitrated benzo[a]pyrene derivatives in the reaction product of benzo[a]pyrene in NO_2-air in the presence of O_3 or under photoirradiation. Chemosphere **41** (11) 1809-1819.

Jaffrezo, J. L. et Marchand, N. (2010). FORMES : Fraction organique des aérosols – Méthodologie d'estimation des sources. http://gsite.univ-provence.fr/gsite/Local/lcp-ira/dir/img%20FORMES/Rapport%20final%20FORMES%20Science.pdf.

Jäger, J. and Hanus, V. (1980). Reaction of solid carier-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons with gaseous low-concentrated dioxyde. Journal of Hygiene; Epidemiology, Microbiology and Immunology Society **24** 1-12.

Jenkins, B. M., Jones, A. D., Turn, S. Q. and Williams, R. B. (1996). Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning. Environmental Science & Technology **30** (8) 2462-2469.

Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, E. J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U. and Worsnop, D. R. (2009). Evolution of organic aerosols in the atmosphere. Science **326** (5959) 1525-1529.

Jinhui, X. and Lee, F. S. C. (2000). Quantification of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter. Analytica Chimica Acta **416** (1) 111-115.

Jones, A. M. and Harrison, R. M. (2006). Estimation of the emission factors of particle number and mass fractions from traffic at a site where mean vehicle speeds vary over short distances. Atmospheric Environment **40** (37) 7125-7137.

Kamens, R. M., Perry, J. M., Saucy, D. A., Bell, D. A., Newton, D. L. and Brand, B. (1985). Factors which influence polycyclic aromatic hydrocarbon decomposition on wood smoke particles. Environment International **11** (2-4) 131-136.

Kamens, R. M., Karam, H., Guo, J., Perry, J. M. and Stockburger, L. (1989). The behavior of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. Environmental Science & Technology **23** (7) 801-806.

Kamens, R. M., Guo, J., Guo, Z. and McDow, S. R. (1990). Polynuclear aromatic hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N_2O_5 on atmospheric particles. Atmospheric Environment. Part A. General Topics **24** (5) 1161-1173.

Kamens, R. M., Zhi-Hua, F., Yao, Y., Chen, D., Chen, S. and Vartiainen, M. (1994). A methodology for modeling the formation and decay of nitro-PAH in the atmosphere. Chemosphere **28** (9) 1623-1632.

Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G. and Wilson, J. (2005). Organic aerosol and global climate modelling: a review. Atmospheric Chemistry and Physics **5** 1053-1123.

Karavalakis, G., Boutsika, V., Stournas, S. and Bakeas, E. (2011a). Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 2: Effect of biodiesel origin on carbonyl, PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions. Science of the Total Environment **409** (4) 738-747.

Karavalakis, G., Deves, G., Fontaras, G., Stournas, S., Samaras, Z. and Bakeas, E. (2011b). The impact of soy-based biodiesel on PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions from a passenger car operated over regulated and nonregulated driving cycles. Fuel **89** (12) 3876-3883 .

Katsoyiannis, A., Sweetman, A. J. and Jones, K. C. (2011). PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK. Environmental Science & Technology **45** (20) 8897-8906.

Kaupp, H. and McLachlan, M. S. (1999). Gas/particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAHs. Chemosphere **38** (14) 3411-3421.

Kautzman, K. E., Surratt, J. D., Chan, M. N., Chan, A. W. H., Hersey, S. P., Chhabra, P. S., Dalleska, N. F., Wennberg, P. O., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. (2009). Chemical Composition of Gas- and Aerosol-Phase Products from the Photooxidation of Naphthalene. The Journal of Physical Chemistry A **114** (2) 913-934.

Kawanaka, Y., Matsumoto, E., Sakamoto, K., Wang, N. and Yun, S.-J. (2004). Size distributions of mutagenic compounds and mutagenicity in atmospheric particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor. Atmospheric Environment **38** (14) 2125-2132.

Kawanaka, Y., Matsumoto, E., Wang, N., Yun, S.-J. and Sakamoto, K. (2008). Contribution of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons to the mutagenicity of ultrafine particles in the roadside atmosphere. Atmospheric Environment **42** (32) 7423-7428.

Kawanaka, Y., Tsuchiya, Y., Yun, S.-J. and Sakamoto, K. (2009). Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere and estimation of the contribution of ultrafine particles to their lung deposition. Environmental Science & Technology **43** (17) 6851-6856.

Kennaway, E. L. and Hieger, I. (1930). Carcinogenic substances and their fluorescence spectra. British Medicine Journal **1** 044-1046.

Kinouchi, T., Nishifuji, K., Tsutsui, H., Hoare, S. L. and Ohnishi, Y. (1988). Mutagenicity and nitropyrene concentration of indoor air particulates exhausted from a kerosene heater. Japanese Journal of Cancer Research **79** (1) 32-41.

Koeber, R., Bayona, J. M. and Niessner, R. (1999). Determination of benzo[a]pyrene diones in air particulate matter with liquid chromatography mass spectrometry. Environmental Science & Technology **33** (10) 1552-1558.

Koehler, C., Ginzkey, C., Friehs, G., Hackenberg, S., Froelich, K., Scherzed, A., Burghartz, M., Kessler, M. and Kleinsasser, N. (2010). Aspects of nitrogen dioxide toxicity in environmental urban concentrations in human nasal epithelium. Toxicology and Applied Pharmacology **245** (2) 219-225.

Koenig, J., Balfanz, E., Funcke, W. and Romanowski, T. (1983). Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter by

capillary gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry. Analytical Chemistry **55** (4) 599-603.
Kojima, Y., Inazu, K., Hisamatsu, Y., Okochi, H., Baba, T. and Nagoya, T. (2010). Influence of secondary formation on atmospheric occurrences of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles. Atmospheric Environment **44** (24) 2873-2880.
Kwamena, N. O. A., Staikova, M. G., Donaldson, D. J., George, I. J. and Abbatt, J. P. D. (2007). Role of the aerosol substrate in the heterogeneous ozonation reactions of surface-bound PAHs. Journal of Physical Chemistry A **111** (43) 11050-11058.
Kwamena, N. O. A. and Abbatt, J. P. D. (2008). Heterogeneous nitration reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-hexane soot by exposure to $NO_3/NO_2/N_2O_5$. Atmospheric Environment **42** (35) 8309-8314.
Ladji, R., Yassaa, N., Balducci, C., Cecinato, A. and Meklati, B. Y. (2009). Distribution of the solvent-extractable organic compounds in fine (PM_1) and coarse (PM_{10}) particles in urban, industrial and forest atmospheres of Northern Algeria. Science of The Total Environment **408** (2) 415-424.
Lammel, G., Klánová, J., Ilic, P., Kohoutek, J., Gasic, B., Kovacic, I., Lakic, N. and Radic, R. (2010a). Polycyclic aromatic hydrocarbons in air on small spatial and temporal scales - I. Levels and variabilities. Atmospheric Environment **44** (38) 5015-5021.
Lammel, G., Klánová, J., Ilic, P., Kohoutek, J., Gasic, B., Kovacic, I. and Skrdlíková, L. (2010b). Polycyclic aromatic hydrocarbons in air on small spatial and temporal scales - II. Mass size distributions and gas-particle partitioning. Atmospheric Environment **44** (38) 5022-5027.
Lawrence, M. G., Jockel, P. and von Kuhlmann, R. (2001). What does the global mean OH concentration tell us? Atmospheric Chemistry and Physics **1** 37-49.
Lee-Ruff, E., Karzarians-Moghaddam, H. and Katz, M. (1986). Controlled oxidations of benzo[a]pyrene. Canadian Journal of Chemistry **64** (7) 1247-1253.
Lee, J. and Lane, D. A. (2010). Formation of oxidized products from the reaction of gaseous phenanthrene with the OH radical in a reaction chamber. Atmospheric Environment **44** (20) 2469-2477.
Lee, P. S., Gorski, R. A., Johnson, J. T. and Soderholm, S. C. (1989). Generation of diesel particles coated with polycyclic aromatic compounds-evidence suggesting that dinitropyrene formation is a collection artifact. Journal of Aerosol Science **20** (6) 627-637.
Lee, R. G. M. and Jones, K. C. (1999). The influence of meteorology and air masses on daily atmospheric PCB and PAH concentrations at a UK location. Environmental Science & Technology **33** (5) 705-712.
Leoz-Garziandia, E. (1998). Caractérisation chimique de la matière orgnique gazeuse et particulaire due aux moteurs diesels, à l'émission et dans l'air ambiant. Université de Paris
Leoz-Garziandia, E., Tatry, V. and Carlier, P. (2000). Sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and oxygenated PAH in diesel exhaust and ambient air. Polycyclic Aromatic Compounds **20** (1-4) 245-258.
Leoz-Garziandia, E. and Collet, S. (2008). Grenelle - Action substances : Hydrocarburses aromatiques polycycliques (HAP). Note de synthèse. LCSQA, www.lcsqa.org.
Leoz-Garziandia, E., Verlhac, S. and Lalere, B. (2010). Essai de comparaison interlaboratoire sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) - Rapport intermédiaire. LCSQA, http://www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris-lne/essai-comparaison-interlaboratoires-hydrocarbures-aromatiques-polycycliques-.
Letzel, T., Rosenberg, E., Wissiack, R., Grasserbauer, M. and Niessner, R. (1999). Separation and identification of polar degradation products of benzo[a]pyrene with ozone by atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry after optimized column chromatographic clean-up. Journal of Chromatography A **855** (2) 501-514.

Levsen, K. (1988). The analysis of diesel particulate. Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie **331** (5) 467-478.
Ligocki, M. P. and Pankow, J. F. (1989). Measurements of the gas/particle distributions of atmospheric organic compounds. Environmental Science & Technology **23** (1) 75-83.
Lindskog, A. (1983). Transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons during sampling. Environmental Health Perspectives **47** 81-84.
Liousse, C., Penner, J. E., Chuang, C., Walton, J. J., Eddleman, H. and Cachier, H. (1996). A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. J. Geophys. Res. **101** (14) 19411-19432.
Liu, Y., Sklorz, M., Schnelle-Kreis, J., Orasche, J., Ferge, T., Kettrup, A. and Zimmermann, R. (2006). Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivates in ambient aerosol: Evaluation of sampling artefact. Chemosphere **62** (11) 1889-1898.
Lohmann, R., Harner, T., Thomas, G. O. and Jones, K. C. (2000). A comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs. Environmental Science & Technology **34** (23) 4943-4951.
Lundstedt, S., White, P. A., Lemieux, C. L., Lynes, K. D., Lambert, L. B., Oberg, L., Haglund, P. and Tysklind, M. (2007). Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites. Ambio **36** (6) 475-485.
Macé, T., Lalere, B., Labarraque, G., Ravantos, C., Leoz-Garziandia, E., Allemean, L. and Mathé, F. (2010). Estimation des incertitudes sur les mesurages des B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM_{10}. LCSQA, www.lcsqa.org.
Marchand, N. (2003). Etude de la composante oraganique de l'aérosol atmosphérique : cas de deux vallées alpines (Chamonix et Maurienne) et développement analytique. Université de Savoie
Marchand, N., Besombes, J. L., Chevron, N., Masclet, P., Aymoz, G. and Jaffrezo, J. L. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns. Atmospheric Chemistry and Physics **4** 1167-1181.
Marino, F., Cecinato, A. and Siskos, P. A. (2000). Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens. Chemosphere **40** (5) 533-537.
Marr, L. C., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., Miguel, A. H., Hering, S. V. and Hammond, S. K. (1999). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. Environmental Science & Technology **33** (18) 3091-3099.
Martuzevicius, D., Kliucininkas, L., Prasauskas, T., Krugly, E., Kauneliene, V. and Strandberg, B. (2011). Resuspension of particulate matter and PAHs from street dust. Atmospheric Environment **45** (2) 310-317.
Matsuzawa, S. (2000). Photodegradation of some oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons. Polycyclic Aromatic Compounds **21** (1-4) 331-339.
Matsuzawa, S., Nasser-Ali, L. and Garrigues, P. (2001). Photolytic behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate matter deposited on the ground. Environmental Science & Technology **35** (15) 3139-3143.
Mayorga, M. A. (1994). Overview of nitrogen dioxide effects on the lung with emphasis on military relevance. Toxicology **89** (3) 175-192.
McMurry, P. H. (2000). A review of atmospheric aerosol measurements. Atmospheric Environment **34** 1959-1999.
Mellors, G. W. (1984). Manganese dioxide and process for the production thereof. http://www.freepatentsonline.com/4476104.html.
Mellors, G. W. (1986). Process for the production of manganese dioxide. http://www.freepatentsonline.com/4590059.html.
Menichini, E., Monfredini, F. and Merli, F. (1999). The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993-1998. Atmospheric Environment **33** (23) 3739-3750.

Menichini, E. (2009). On-filter degradation of particle-bound benzo[a]pyrene by ozone during air sampling: A review of the experimental evidence of an artefact. Chemosphere **77** (10) 1275-1284.

Miet, K. (2008). Etude expérimentale de la dégradation hétérogène des HAP d'intérêts troposphériques. Thèse, Université Bordeaux 1

Miet, K., Budzinski, H. and Villenave, E. (2009a). Heterogeneous reactions of OH radicals with particulate-pyrene and 1-nitropyrene of atmospheric interest. Polycyclic Aromatic Compounds **29** (5) 267-281.

Miet, K., Le Menach, K., Flaud, P. M., Budzinski, H. and Villenave, E. (2009b). Heterogeneous reactions of ozone with pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene adsorbed on particles. Atmospheric Environment **43** (24) 3699-3707.

Miet, K., Le Menach, K., Flaud, P. M., Budzinski, H. and Villenave, E. (2009c). Heterogeneous reactivity of pyrene and 1-nitropyrene with NO_2: kinetics, product yields and mechanism. Atmospheric Environment **43** (4) 837-843.

Miguel, A. H. and Pereira, P. A. P. (1989). Benzo(k)fluoranthene, Benzo(ghi)perylene, and Indeno(1,2,3-cd)pyrene: new tracers of automotive emissions in receptor modeling. Aerosol Science and Technology **10** (2) 292-295.

Miguel, A. H., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A. and Hering, S. V. (1998). On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. Environmental Science & Technology **32** (4) 450-455.

Miguel, A. H., Eiguren-Fernandez, A., Jaques, P. A., Froines, J. R., Grant, B. L., Mayo, P. R. and Sioutas, C. (2004). Seasonal variation of the particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and of major aerosol species in Claremont, California. Atmospheric Environment **38** (20) 3241-3251.

Monks, P. S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M. L., Akimoto, H., Amann, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., Bey, I., Blake, N., Blake, R. S., Carslaw, K., Cooper, O. R., Dentener, F., Fowler, D., Fragkou, E., Frost, G. J., Generoso, S., Ginoux, P., Grewe, V., Guenther, A., Hansson, H. C., Henne, S., Hjorth, J., Hofzumahaus, A., Huntrieser, H., Isaksen, I. S. A., Jenkin, M. E., Kaiser, J., Kanakidou, M., Klimont, Z., Kulmala, M., Laj, P., Lawrence, M. G., Lee, J. D., Liousse, C., Maione, M., McFiggans, G., Metzger, A., Mieville, A., Moussiopoulos, N., Orlando, J. J., O'Dowd, C. D., Palmer, P. I., Parrish, D. D., Petzold, A., Platt, U., Pöschl, U., Prévôt, A. S. H., Reeves, C. E., Reimann, S., Rudich, Y., Sellegri, K., Steinbrecher, R., Simpson, D., ten Brink, H., Theloke, J., van der Werf, G. R., Vautard, R., Vestreng, V., Vlachokostas, C. and von Glasow, R. (2009). Atmospheric composition change - global and regional air quality. Atmospheric Environment **43** (33) 5268-5350.

Muck, A., Kubat, P., Oliveira, A., Ferreira, L. F. V., Cvacka, J., Civis, S., Zelinger, Z., Barek, J. and Zima, J. (2002). Photodegradation of 1-nitropyrene in solution and in the adsorbed state. Journal of Hazardous Materials **95** (1-2) 175-184.

Nassar, H. F., Tang, N., Kameda, T., Toriba, A., Khoder, M. I. and Hayakawa, K. (2011). Atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons and selected nitrated derivatives in Greater Cairo, Egypt. Atmospheric Environment **45** (39) 7352-7359.

Nguyen, M., Bedjanian, Y. and Guilloteau, A. (2009). Kinetics of the reactions of soot surface-bound polycyclic aromatic hydrocarbons with NO_2. Journal of Atmospheric Chemistry **62** (2) 139-150.

Niederer, M. (1998). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and substitutes (Nitro-, Oxy-PAHs) in urban soil and airborne particulate by GC-MS and NCI-MS/MS. Environmental Science and Pollution Research **5** (4) 209-216.

Nielsen, T. (1984). Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward nitrating species. Environmental Science & Technology **18** (3) 157-163.

Nikolova, I. (2011). First results from testing ozone scrubber for measuring PAHs in CHMI laboratory, Ústí nad Labem. 26th Meeting of CEN/TC 264/WG 21 Working group (Measurement method for B(a)P in Ambient Air), Teddington.

NTP (2011). Report on carcinogens, twelfth edition. . Research Triangle Park, NC: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Sevice, National Toxicology Program, http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/twelfth/roc12.pdf.

Oberdörster, G., Oberdörster, E. and Oberdörster, J. (2005). Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. Environ Health Perspect **113** (7) 823-839.

Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Tasdemir, Y. and Holsen, T. M. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. The Science of The Total Environment **227** (1) 57-67.

Offenberg, J. H. and Baker, J. E. (2002). The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Atmospheric Environment **36** (7) 1205-1220.

Oliveira, C., Martins, N., Tavares, J., Pio, C., Cerqueira, M., Matos, M., Silva, H., Oliveira, C. and Camoes, F. (2011). Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. Chemosphere **83** (11) 1588-1596.

OMS (2011). Relever le défi mondial de la pollution atmosphérique. http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2011/air_pollution_20110926/fr/.

Oyama, S. T. (2000). Chemical and catalytic properties of ozone. Catalysis Reviews **42** (3) 279-322.

PAHs position paper (2001). Ambient air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg. .

Pankow, J. F. (1994a). An absorption-model of gas-particle partitioning of organic-compounds in the atmosphere. Atmospheric Environment **28** (2) 185-188.

Pankow, J. F. (1994b). An absorption-model of the gas aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. Atmospheric Environment **28** (2) 189-193.

Paputa-Peck, M. C., Marano, R. S., Schuetzle, D., Riley, T. L., Hampton, C. V., Prater, T. J., Skewes, L. M., Jensen, T. E. and Ruehle, P. H. (1983). Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate extracts by using capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection. Analytical Chemistry **55** (12) 1946-1954.

Park, J.-S., Wade, T. L. and Sweet, S. (2001). Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas. Atmospheric Environment **35** (19) 3315-3324.

Pedersen, D. U., Durant, J. L., Penman, B. W., Crespi, C. L., Hemond, H. F., Lafleur, A. L. and Cass, G. R. (2004). Human-cell mutagens in respirable airborne particles in the northeastern United States. 1. Mutagenicity of fractionated samples. Environmental Science & Technology **38** (3) 682-689.

Pedersen, D. U., Durant, J. L., Taghizadeh, K., Hemond, H. F., Lafleur, A. L. and Cass, G. R. (2005). Human cell mutagens in respirable airborne particles from the northeastern United States. 2. Quantification of mutagens and other organic compounds. Environmental Science & Technology **39** (24) 9547-9560.

Penner, J. E., Hegg, D. and Leaitch, R. (2001). Unraveling the role of aerosols in climate change. Environmental Science & Technology **35** (15) 332A-340A.

Perraudin, E. (2004). Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules modèles d'intérêt atmosphérique : mesures cinétiques, développements analytiques et analyse des produits d'oxydation. Thèse, Université Bordeaux 1

Perraudin, E., Budzinski, H. and Villenave, E. (2005a). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on particles of atmospheric interest using pressurised fluid extraction. Analytical and Bioanalytical Chemistry **383** 122-131.

Perraudin, E., Budzinski, H. and Villenave, E. (2005b). Kinetic study of the reactions of NO_2 with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles. Atmospheric Environment **39** (35) 6557-6567.

Perraudin, E., Budzinski, H. and Villenave, E. (2007a). Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles. Atmospheric Environment **41** (28) 6005-6017.

Perraudin, E., Budzinski, H. and Villenave, E. (2007b). Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles. Journal of Atmospheric Chemistry **56** (1) 57-82.

Peters, A., Wichmann, H. E., Tuch, T., Heinrich, J. and Heyder, J. (1997). Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine **155** (4) 1376-1383.

Phousongphouang, P. T. and Arey, J. (2003). Rate constants for the photolysis of the nitronaphthalenes and methylnitronaphthalenes. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry **157** (2-3) 301-309.

Pichard, A., Bisson, M., Del Gratta, F., Hulot, C., Joachim, S. and Lefevre, J. P. (2005). Ozone. INERIS,

Pissot, N. (2011). Estimation de l'impact du chauffage au bois sur la qualité de l'air intérieur et exterieur : analyse de traceurs organiques spécifiques de la combustion de la biomasse au sein de l'aérosol atmosphérique. Thèse, Université de Savoie

Pitts Jr, J. N., Van Cauwenberghe, K. A., Grosjean, D., Schmid, J. P., Fitz, D. R., Belser, W. L., Knudson, G. P. and Hynds, P. M. (1978). Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: Facile formation of mutagenic nitro derivatives. Science **202** (4367) 515-519.

Pitts Jr, J. N., Lokensgard, D. M., Ripley, P. S., Van Cauwenberghe, K. A., Vaeck, L. V., Shaffer, S. D., Thill, A. J. and Belser, W. L. (1980). "Atmospheric" epoxidation of benzo[a]pyrene by ozone: Formation of the metabolite benzo[a]pyrene-4,5-oxide. Science **210** 1347-1349.

Pitts Jr, J. N. (1983). Formation and fate of gaseous and particulate mutagens and carcinogens in real and simulated atmospheres. Environmental Health Perspectives **47** 115-140.

Pitts Jr, J. N., Sweetman, J. A., Zielinska, B., Winer, A. M. and Atkinson, R. (1985). Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate organic matter: Evidence for atmospheric reactions. Atmospheric Environment **19** (10) 1601-1608.

Pope, C. A., 3rd, Thun, M. J., Namboodiri, M. M., Dockery, D. W., Evans, J. S., Speizer, F. E. and Heath, C. W., Jr. (1995). Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine **151** (3) 669-674.

Popp, P., Keil, P., Möder, M., Paschke, A. and Thuss, U. (1997). Application of accelerated solvent extraction followed by gas chromatography, high-performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, chlorinated pesticides and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in solid wastes. Journal of Chromatography A **774** (1-2) 203-211.

Pöschl, U., Letzel, T., Schauer, C. and Niessner, R. (2000). Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot aerosol particles. Journal of Aerosol Science **31** (Supplement 1) 1031-1032.

Pöschl, U., Letzel, T., Schauer, C. and Niessner, R. (2001). Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo[a]pyrene: O_3 and H_2O adsorption, benzo[a]pyrene degradation, and atmospheric implications. The Journal of Physical Chemistry A **105** (16) 4029-4041.

Pöschl, U. (2005). Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. Angewandte Chemie International Edition **44** (46) 7520-7540.

Pye, H. O. T. and Seinfeld, J. H. (2010). A global perspective on aerosol from low-volatility organic compounds. Atmospheric Chemistry and Physics **10** (9) 4377-4401.

Ramdahl, T. (1983). Polycylic aromatic ketones in environmental-samples. Environmental Science & Technology **17** (11) 666-670.

Rattanavaraha, W., Rosen, E., Zhang, H. F., Li, Q. F., Pantong, K. and Kamens, R. M. (2011). The reactive oxidant potential of different types of aged atmospheric particles: An outdoor chamber study. Atmospheric Environment **45** (23) 3848-3855.

Ravindra, Mittal, A. K. and Van Grieken, R. (2001). Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. Reviews on environmental health **16** (3) 169-89.

Ravindra, K., Sokhi, R. and Van Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. Atmospheric Environment **42** (13) 2895-2921.

Reisen, F. and Arey, J. (2005). Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles basin. Environmental Science & Technology **39** (1) 64-73.

Ringuet, J., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E. (2012a). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated and nitrated derivatives: Diurnal/nocturnal concentrations and sources at both traffic and suburban sites Submitted to Science of the Total Environment.

Ringuet, J., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and villenave, E. (2012b). Reactivity of PAHs, OPAHs and NPAHs adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants. Submitted to Atmospheric Environment.

Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. P., Lane, T. E., Pierce, J. R. and Pandis, S. N. (2007). Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging. Science **315** (5816) 1259-1262.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T. (1993). Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. Environmental Science & Technology **27** (13) 2700-2711.

Ruellan, S. p. and Cachier, H. l. n. (2001). Characterisation of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road. Atmospheric Environment **35** (2) 453-468.

Saarnio, K., Sillanpää, M., Hillamo, R., Sandell, E., Pennanen, A. S. and Salonen, R. O. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated particulate matter from six urban sites in Europe. Atmospheric Environment **42** (40) 9087-9097.

Salvi, S., Blomberg, A., Rudell, B., Kelly, F., Sandstrom, T., Holgate, Stephen T. and Frew, A. (1999). Acute inflammatory responses in the airways and peripheral blood after short-term exposure to diesel exhaust in healthy human volunteers. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine **159** (3) 702-709.

Sanderson, E. G. and Farant, J. P. (2005). Atmospheric size distribution of PAHs: Evidence of a high-volume sampling artifact. Environmental Science & Technology **39** (19) 7631-7637.

Sasaki, J., Aschmann, S. M., Kwok, E. S. C., Atkinson, R. and Ray, J. (1997). Products of the gasphase OH and NO_3 radical-initiated reactions of naphthalene. Environmental Science and Technology **31** 3173-3179.

Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T. (1996). Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. Atmospheric Environment **30** (22) 3837-3855.

Schauer, J. J. and Cass, G. R. (2000). Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. Environmental Science & Technology **34** (9) 1821-1832.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T. (2002). Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C-1-C-32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. Environmental Science & Technology **36** (6) 1169-1180.

Schauer, C., Niessner, R. and Poschl, U. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: Decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts. Environmental Science & Technology **37** (13) 2861-2868.

Schauer, C., Niessner, R. and Pöschl, U. (2004). Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography with fluorescence and mass spectrometry detection: air particulate matter, soot, and reaction product studies. Analytical and Bioanalytical Chemistry **378** (3) 725-736.

Schnelle-Kreis, J., Gebefugi, I., Welzl, G., Jaensch, T. and Kettrup, A. (2001). Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. Atmospheric Environment **35** S71-S81.

Schuetzle, D. and Perez, J. M. (1983). Factors influencing the emissions of nitrated-polynuclear aromatic hydrocarbons(nitro-PAH) from diesel-engines. Journal of the Air Pollution Control Association **33** (8) 751-755.

Schulze, J., Hartung, A., Kiess, H., Kraft, J. and Lies, K. H. (1984). Identification of oxygenated polycyclic aromatic-hydrocarbons in diesel particulate matter by capillary gas-chromatography and capillary gas-chromatography mass-spectrometry. Chromatographia **19** 391-397.

Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (1998). Atmospheric chemistry and physics : From air pollution to climate change. Wiley.

Sera, N., Fukuhara, K., Miyata, N. and Tokiwa, H. (1994). Detection of nitro-azabenzo[a]pyrene derivatives in the semivolatile phase originating from airborne particulate matter, diesel and gasoline vehicles. Mutagenesis **9** (1) 47-52.

Shen, G., Tao, S., Wang, W., Yang, Y., Ding, J., Xue, M., Min, Y., Zhu, C., Shen, H., Li, W., Wang, B., Wang, R., Wang, W., Wang, X. and Russell, A. G. (2011). Emission of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from indoor solid fuel combustion. Environmental Science & Technology **45** (8) 3459-3465.

Simcik, M. F., Franz, T. P., Zhang, H. and Eisenreich, S. J. (1998). Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: states of equilibrium. Environmental Science & Technology **32** (2) 251-257.

Simoneit, B. R. T. (2002). Biomass burning - a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. Applied Geochemistry **17** (3) 129-162.

Simoneit, B. R. T., Bi, X., Oros, D. R., Medeiros, P. M., Sheng, G. and Fu, J. (2007). Phenols and hydroxy-PAHs (Arylphenols) as tracers for coal smoke particulate matter: source tests and ambient aerosol Assessments. Environmental Science & Technology **41** (21) 7294-7302.

Subramanyam, V., Valsaraj, K. T., Thibodeaux, L. J. and Reible, D. D. (1994). Gas-to-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban atmosphere. Atmospheric Environment **28** (19) 3083-3091.

Teixeira, E. C., Garcia, K. O., Meincke, L. and Leal, K. A. (2011). Study of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in fine and coarse atmospheric particles. Atmospheric Research **101** (3) 631-639.

Temine-Roussel, B. (2002). Contribution à l'étude de la partition des HAP entre les phases gazeuse et particulaire : validation de la technique de prélèvement par tube denuder annulaire. Thèse, Université Aix-Marseille 1

Tokiwa, H., Nakagawa, R., Morita, K. and Ohnishi, Y. (1981). Mutagenicity of nitro derivatives induced by exposure of aromatic compounds to nitrogen dioxide. Mutation Research/Environmental Mutagenesis and Related Subjects **85** (4) 195-205.

Tsapakis, M. and Stephanou, E. G. (2003). Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling. Atmospheric Environment **37** (35) 4935-4944.

Tsapakis, M. and Stephanou, E. G. (2005). Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution. Environmental Pollution **133** (1) 147-156.

Turpin, B. J., Saxena, P. and Andrews, E. (2000). Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. Atmospheric Environment **34** (18) 2983-3013.

Turpin, B. J. and Lim, H. J. (2001). Species contributions to $PM_{2.5}$ mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. Aerosol Science and Technology **35** (1) 602-610.

Vaeck, L. V. and Cauwenberghe, K. V. (1984). Conversion of polyclic aromatic hydrocarbons on diesel particulate matter upon exposure to ppm levels ozone. Atmospheric Environment **18** (2) 323-328.

Valle-Hernandez, B. L., Mugica-Alvarez, V., Salinas-Talavera, E., Amador-Munoz, O., Murillo-Tovar, M. A., Villalobos-Pietrini, R. and De Vizcaya-Ruiz, A. (2010). Temporal variation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{10} and $PM_{2.5}$ collected in northern Mexico City. Science of the Total Environment **48** (22) 5429-5438.

Van Jaarsveld, J. A., Van Pul, W. A. J. and De Leeuw, F. A. A. M. (1997). Modelling transport and deposition of persistent organic pollutants in the European region. Atmospheric Environment **31** (7) 1011-1024.

Venkataraman, C. and Friedlander, S. K. (1994). Size distributions of polycyclic aromatic-hydrocarbons and elemental carbon .2. Ambient measurements and effects of atmospheric processes. Environmental Science & Technology **28** (4) 563-572.

Venkataraman, C., Thomas, S. and Kulkarni, P. (1999). Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons-gas-particle partitioning to urban aerosols. Journal of Aerosol Science **30** (6) 759-770.

Venkataraman, C., Negi, G., Brata Sardar, S. and Rastogi, R. (2002). Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol emissions from biofuel combustion. Journal of Aerosol Science **33** (3) 503-518.

Vione, D., Barra, S., De Gennaro, G., De Rienzo, M., Gilardoni, S., Perrone, M. G. and Pozzoli, L. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: monitoring, sources, sinks and fate. II: Sinks and fate. Annali Di Chimica **94** (4) 257-268.

Vione, D., Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E., Harrison, M. A. J., Olariu, R. I. and Arsene, C. (2006). Photochemical reactions in the tropospheric aqueous phase and on particulate matter. Chemical Society Reviews **35** (5) 441-453.

Volkamer, R., Jimenez, J. L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L. T., Worsnop, D. R. and Molina, M. J. (2006). Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. Geophysical Research Letters **33** (17) L17811.

Walgraeve, C., Demeestere, K., Dewulf, J., Zimmermann, R. and Van Langenhove, H. (2010). Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence. Atmospheric Environment **44** (15) 1831-1846.

Wang, H., Hasegawa, K. and Kagaya, S. (1999). Nitration of pyrene adsorbed on silica particles by nitrogen dioxide under simulated atmospheric conditions. Chemosphere **39** (11) 1923-1936.

Wang, L., Atkinson, R. and Arey, J. (2007). Formation of 9,10-phenanthrenequinone by atmospheric gas-phase reactions of phenanthrene. Atmospheric Environment **41** (10) 2025-2035.

Wang, L., Aschmann, S. M., Atkinson, R. and Arey, J. (2009). Effect of NO_2 concentration on product yields of the gas-phase NO_3 radical-initiated reaction of ethyl- and dimethyl-naphthalenes. Environmental Science & Technology **43** (8) 2766-2772.

Wang, W., Jariyasopit, N., Schrlau, J., Jia, Y., Tao, S., Yu, T.-W., Dashwood, R. H., Zhang, W., Wang, X. and Simonich, S. L. M. (2011a). Concentration and photochemistry of PAHs, NPAHs, and OPAHs and toxicity of PM2.5 during the Beijing olympic games. Environmental Science & Technology **45** (16) 6887-6895.

Wang, X., Westerdahl, D., Wu, Y., Pan, X. and Zhang, K. M. (2011b). On-road emission factor distributions of individual diesel vehicles in and around Beijing, China. Atmospheric Environment **45** (2) 503-513.

Warner, S. D., Farant, J.-P. and Butler, I. S. (2004). Photochemical degradation of selected nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in solution and adsorbed to solid particles. Chemosphere **54** (8) 1207-1215.

Wayne, R. P., Barnes, I., Biggs, P., Burrows, J. P., Canosa-Mas, C. E., Hjorth, J., Le Bras, G., Moortgat, G. K., Perner, D., Poulet, G., Restelli, G. and Sidebottom, H. (1991).

The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere. Atmospheric Environment. Part A. General Topics **25** (1) 1-203.
Whitby, K. T. (1978). Physical Characteristics of Sulfur Aerosols. Atmospheric Environment **12** (1-3) 135-159.
Wild, S. R. and Jones, K. C. (1995). Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. Environmental Pollution **88** (1) 91-108.
Wilson, N. K., McCurdy, T. R. and Chuang, J. C. (1995). Concentrations and phase distributions of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic-hydrocarbons in ambient air. Atmospheric Environment **29** (19) 2575-2584.
Wingfors, H., Hägglund, L. and Magnusson, R. (2011). Characterization of the size-distribution of aerosols and particle-bound content of oxygenated PAHs, PAHs, and n-alkanes in urban environments in Afghanistan. Atmospheric Environment **45** (26) 4360-4369.
Wolff, E. W. and Cachier, H. (1998). Concentrations and seasonal cycle of black carbon in aerosol at a coastal Antarctic station. Journal of Geophysical Research-Atmospheres **103** (D9) 11033-11041.
Yaffe, D., Cohen, Y., Arey, J. and Grosovsky, A. J. (2001). Multimedia analysis of PAHs and nitro-PAH daughter products in the Los Angeles basin. Risk Analysis **21** (2) 275-294.
Yang, D. T. C., Chou, A., Chen, E., Chiu, L.-h. and Ni, Y. (1995). Photodecomposition of environmental nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons. Polycyclic Aromatic Compounds **5** (1-4) 201-208.
Yu, H. T. (2002). Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity. Journal of Environmental Science and Health Part C-Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews **20** (2) 149-183.
Zahardis, J., Geddes, S. and Petrucci, G. A. (2008). The ozonolysis of primary aliphatic amines in fine particles. Atmospheric Chemistry and Physics **8** (5) 1181-1194.
Zhang, Q. and Anastasio, C. (2003). Conversion of fogwater and aerosol organic nitrogen to ammonium, nitrate, and NO_x during exposure to simulated sunlight and ozone. Environmental Science & Technology **37** (16) 3522-3530.
Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, A. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., Miyoshi, T., Shimono, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R. J., Rautiainen, J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M. and Worsnop, D. R. (2007). Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. Geophysical Research Letters **34** (13) 1-6.
Zhang, X. Q. and McMurry, P. H. (1991). Theoretical analysis of evaporative losses of adsorbed or absorbed species during atmospheric aerosol sampling. Environmental Science & Technology **25** (3) 456-459.
Zhang, Y., Yang, B., Gan, J., Liu, C., Shu, X. and Shu, J. (2011). Nitration of particle-associated PAHs and their derivatives (nitro-, oxy-, and hydroxy-PAHs) with NO_3 radicals. Atmospheric Environment **45** (15) 2515-2521.
Zielinska, B., Arey, J., Atkinson, R. and Winer, A. M. (1989). The nitroarenes of molecular weight 247 in ambient particulate samples collected in southern california. Atmospheric Environment **23** (1) 223-229.

CURRICULUM VITAE

Johany RINGUET
3 passage Saint Antoine -75011 PARIS
06-77-14-01-80
johany.ringuet@yahoo.fr

27 ans, Célibataire
Permis B

Docteur en qualité de l'air

Physico-chimie de l'atmosphère, Métrologie, Chimie analytique

Compétences professionnelles

Métrologie/Prélèvements en air ambiant:

• Particules (Préleveurs haut-débit, impacteur en cascade, mesures de masse par TEOM-FDMS)
• Gaz (analyseurs en continu)
• Mise en place et participation à des campagnes d'études de terrain - programmes de recherches Européens (FORMES[1], MEGAPOLI[2])

Chimie analytique :

• Maîtrise et développement de méthodes d'analyse de polluants à l'état de traces. Utilisation, gestion et maintenance de systèmes analytiques
(GC/MS-EI/NICI, HPLC/Fluo-UV, Spectromètre UV/Visible)
• Préparation d'échantillons (SPE, SPME, ASE)
• Démarche qualité et calculs d'incertitudes

Réactivité :

• Réacteur quasi-statique et à écoulement
• Essais sur matrices naturelles
• Catalyse (oxydations sur catalyseur et synthèse de liquides ioniques)

Expériences professionnelles / Formation universitaire

2008 - 2012

➢ **Doctorat** - **Physico-chimie de l'atmosphère -** Université Bordeaux 1
Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS)
Laboratoire Physico-Toxico-Chimie des systèmes naturels (LPTC)
⇒ Dérivés oxygénés et nitrés des hydrocarbures aromatiques polycycliques (OHAP/NHAP) en phase particulaire : granulométrie et devenir dans l'atmosphère (formation/dégradation)
✯ Enseignement : Techniques de prélèvements de l'air - Université Marne-la-Vallée. Niveau M2

2007 - 2008

➢ **Master Chimie de l'environnement et développement durable** - Université de Savoie
Stage Master 2 (6 mois)
Institut de recherche sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON)
⇒ Epoxydation d'alcènes par l'oxygène de l'air sur catalyseur à l'or
Stage de Master 1 (3 mois)
Laboratoire de chimie moléculaire et environnement, Polytech' Savoie
⇒ Synthèse et élaboration de nouveaux types de liquides ioniques acides de Bronsted

2006

➢ **Licence Chimie Moléculaire** - Université Montpellier II

2005-2006

➢ **DUT Chimie** - Université Montpellier II
Stage (2 mois) puis embauche en tant que technicien (1 mois + 1 mois)
Centre International de Recherche en Agronomie pour le Développement
⇒ Optimisation d'une méthode de dosage par micro extraction en phase solide.

Références

• **Eva LEOZ-GARZIANDIA** : INERIS, eva.leoz@ineris.fr
• **Eric VILLENAVE** : Université Bordeaux 1, e.villenave@epoc.u-bordeaux1.fr

Publications et communication

• 3 publications soumises dans des revues scientifiques internationales
• 2 présentations orales et 3 posters dans des congrès nationaux et internationaux

Compétences complémentaires et centres d'intérêts

• **Langues** : Anglais (lu – parlé – écrit) ; Espagnol (scolaire)
• **Outils Informatiques** : Environnement Windows, Office, Endnote, SigmaPlot, R, XLSTAT
• **Loisirs**: Voyages, Snowboard, Volley-Ball, Photo/Vidéo, Musique

---

[1] FORMES : Fraction ORganique des aérosols : Méthodologie d'Estimation des Sources
[2] MEGAPOLI : Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLlution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation