



HAL
open science

Caractérisation chimique de la fraction polaire des particules dans l'air ambiant

Alexandre Albinet, Eva Leoz-Garziandia

► **To cite this version:**

Alexandre Albinet, Eva Leoz-Garziandia. Caractérisation chimique de la fraction polaire des particules dans l'air ambiant. Rapport Scientifique INERIS, 2008, 2007-2008, pp.62-64. ineris-01869199

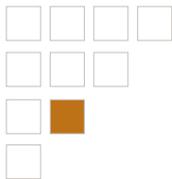
HAL Id: ineris-01869199

<https://ineris.hal.science/ineris-01869199>

Submitted on 6 Sep 2018

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

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



TRANSFERT ET CARACTÉRISATION DES CONTAMINANTS

Caractérisation chimique de la fraction polaire des particules dans l'air ambiant

> ALEXANDRE ALBINET, ÉVA LEOZ-GARZIANDIA

[RÉFÉRENCES

Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E., 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., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E., Jaffrezo J.-L., 2008. *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.

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

Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., 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, 106-113.

Goriaux M., Jourdain B., Wortham H., Temine B., Besombes J.-L., Marchand N., Albinet A., Leoz-Garziandia E., 2006. *Field comparison of PAH measurements using a low flow denuder device and conventional sampling systems*. Environmental Science & Technology 40 (20), 6398-6404.

Les particules atmosphériques contiennent de nombreux composés organiques toxiques adsorbés à leur surface. Parmi eux, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) émis lors des combustions incomplètes ou de la pyrolyse de la matière organique et des combustibles fossiles, ont des propriétés cancérigènes et/ou mutagènes avérées. Cependant, les produits d'oxydation de ceux-ci, les HAP nitrés (NHAP) et oxygénés (OHAP), semblent plus toxiques que leurs HAP parents, car certains d'entre eux ont été identifiés comme ayant un caractère mutagène direct. Les NHAP et les OHAP sont formés soit, durant le processus de combustion, soit par réaction dans l'atmosphère en phase gazeuse et hétérogène entre les HAP, l'ozone, et les oxydes d'azote initiés par le radical OH ou NO₃ [1, 2, 3, 4, 5].

Malgré leur caractère hautement toxique, les dérivés polaires des HAP dans l'atmosphère font l'objet de très peu de publications. Le nombre d'études concernant leur formation, leur sources ainsi que leur caractérisation dans l'air ambiant est limité.

Ainsi, l'objectif général de ce travail réalisé à l'INERIS était de caractériser chimiquement les NHAP et OHAP dans différents milieux de l'air ambiant : trafic, urbain, péri-urbain, rural et altitude. La répartition entre les phases gazeuse et particulaire de ces composés, leur répartition en fonction de la taille des particules mais aussi leur origine (primaire ou secondaire) ont été étudiées. Ce travail a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire de Physico et Toxicochimie des systèmes naturels (LPTC) et le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM) de l'Université de Bordeaux 1, notamment en ce qui concerne la réactivité des HAP.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

CAMPAGNES DE PRÉLÈVEMENT

Afin d'atteindre les objectifs de cette étude, trois campagnes de prélèvements ont été réalisées sur des sites aux caractéristiques variées : urbain, péri-urbain, rural et altitude. Les deux premières

campagnes de terrain ont été réalisées au sein du programme de recherche POLLUTION des Vallées Alpines (POVA) dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne au cours de l'hiver 2002-2003 et de l'été 2003. La dernière campagne a été réalisée dans la région de Marseille au cours de l'été 2004. Pour la réalisation des campagnes de prélèvement dans les différents milieux, les appareils suivants ont été utilisés :

- des préleveurs automatiques à haut débit équipés d'une tête de prélèvement PM₁₀ (Digitel DA-80, débit : 30 m³.h⁻¹) qui permettent de collecter la phase particulaire (filtre en fibres de quartz) et la phase gazeuse (mousse en polyuréthane) des HAP et de leurs dérivés. Avec ce type d'appareil, le pas de prélèvement de 12 h permet deux prélèvements par jour : 8 h/20 h et 20 h/8 h,
- des impacteurs en cascade (Graseby Andersen, débit : 35 m³.h⁻¹) qui permettent de séparer les particules (filtres en fibres de quartz) en fonction de leur taille (6 étages, de 50 µm à 0,39 µm, puis un filtre total : 0,01-0,39 µm). Le pas de prélèvement de 24 h a permis le prélèvement en quasi simultané avec celui des DA-80 à 8 h.

ANALYSES

Pour la réalisation des analyses issues des campagnes de prélèvement et compte tenu du nombre limité d'études existant sur les produits d'oxydation des HAP dans l'air ambiant, la première étape de ce travail a consisté à mettre au point d'une méthode d'analyse simultanée des NHAP et OHAP sur des matrices complexes, facile à mettre en œuvre et utilisable en routine.

Les échantillons collectés sur les filtres et sur les mousses en polyuréthane, ont été extraits au dichlorométhane par extraction liquide sous pression. Les extraits ont ensuite été divisés en deux fractions : l'une pour l'analyse des HAP par HPLC/Fluorescence-UV et l'autre pour l'analyse des OHAP et NHAP. Les deux fractions ont ensuite été réduites sous flux d'azote et reprises dans un volume connu d'acétonitrile pour la fraction destinée à l'analyse des HAP, et de dichlorométhane pour celle dédiée à l'analyse des OHAP et NHAP.

Enfin, l'analyse des dérivés polaires des HAP a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en mode ionisation chimique négative (GC/NICI-MS) après une étape de purification par extraction sur phase solide (alumine puis silice). Au final, 17 NHAP et 9 OHAP ont été quantifiés simultanément par ce protocole analytique.

Cette méthode a été validée par l'analyse d'un matériau de référence (SRM 1649 : poussières urbaines), les résultats obtenus sont tout à fait comparables à ceux des autres études.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

D'une manière générale, les niveaux de concentration des OHAP déterminés lors des différentes campagnes de terrain sont similaires à ceux des HAP (de 0,1 à 10 ng.m⁻³ en moyenne) tandis que les niveaux de concentration des NHAP sont de 1 à 2 ordres de grandeur inférieurs (de 1 à 100 pg.m⁻³ en moyenne). Ils sont représentatifs des caractéristiques des sites de prélèvement, les concentrations étant d'autant plus importantes que les sites sont plus proches des sources d'émission.

Les concentrations des HAP, NHAP et OHAP, déterminées en période hivernale, sont environ 10 fois plus importantes que celles déterminées en été. Ceci peut s'expliquer par la présence d'une source d'émission additionnelle de ces composés (chauffage), d'une photolyse moins importante et de conditions météorologiques favorables à une accumulation des polluants en hiver (inversions thermiques).

Les résultats obtenus ont également montré que le risque cancérigène (estimé à partir des facteurs d'équivalence toxique, FET^[6,7]) attribué aux NHAP

peut atteindre 20 % du risque total alors que seuls 5 composés étaient pris en compte dans le calcul et que les niveaux de concentration des NHAP sont de 1 à 2 ordres de grandeur inférieurs à ceux des HAP. Les OHAP n'ont pas été pris en compte dans ce calcul car aucune donnée de FET n'existe pour cette classe de composés.

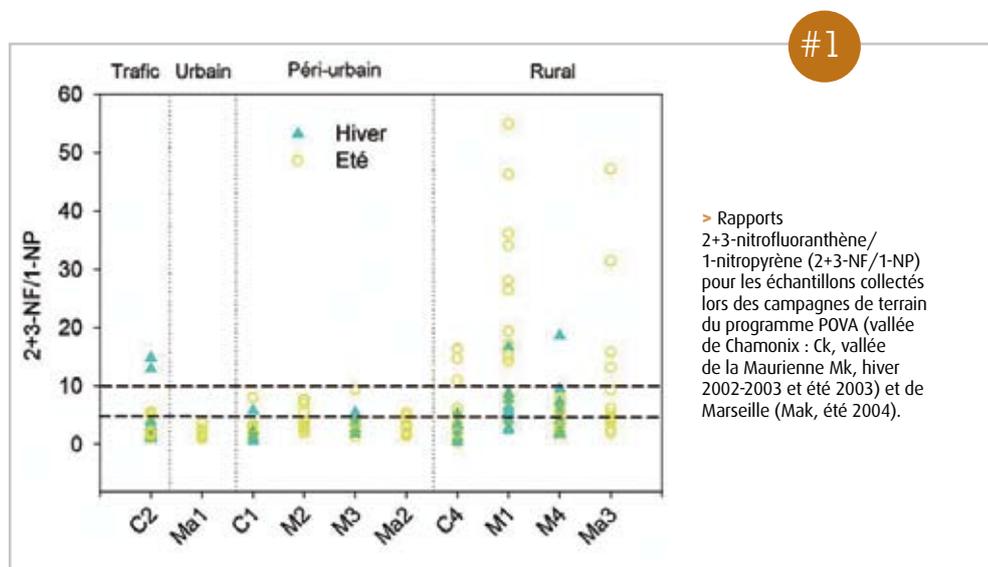
L'importance relative des sources primaires et de la formation en phase gazeuse des NHAP a été évaluée par l'étude de rapports spécifiques de NHAP. Ainsi, le rapport de concentration entre le 2-nitrofluoranthène et le 1-nitropyrène (2-NF/1NP) est généralement utilisé pour évaluer la contribution de ces deux sources^[8,9,10]. Le 2-NF est uniquement produit par réaction en phase gazeuse entre le fluoranthène et NO₂ initiée par OH le jour et par NO₃ la nuit, tandis que le 1-NP est exclusivement issu des émissions directes.

Comme nous l'observons sur la figure 1, sur les sites proches des sources de pollution, les faibles rapports observés indiquent que les NHAP ont une origine primaire forte alors que la formation des NHAP par réaction en phase gazeuse est évidente en été sur les sites ruraux éloignés des sources directes de pollution. Néanmoins, dans des conditions singulières (précipitations neigeuses, accumulation de polluants), la formation secondaire des NHAP dans l'atmosphère peut avoir lieu en hiver et même sur des sites très proches des sources de pollution. Enfin, les résultats obtenus lors des trois campagnes de terrain montrent que les réactions en phase gazeuse de jour initiées par OH sont la voie de formation prépondérante des NHAP.

Une étude approfondie des sources des NHAP et OHAP a été effectuée sur les prélèvements réalisés dans la région de Marseille, à l'été 2004.

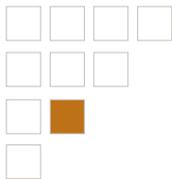
[RÉFÉRENCES

- [1] Atkinson R., Aschmann S. M., Arey J. and Carter P. L., 1989a. *Formation of ringretaining products from the OH radical-initiated reactions of benzene and toluene*. International Journal of Chemical Kinetics 21, 801-827.
- [2] Atkinson R., Aschmann S. M., Arey J., Zielinska B. and Schuetzle D., 1989b. *Gasphase atmospheric chemistry of 1- and 2-nitronaphthalene and 1,4-naphthoquinone*. Atmospheric Environment 23, 2679-2690.
- [3] Atkinson R., Arey J., Zielinska B. and Aschmann S. M., 1990. *Kinetics and nitroproducts of gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene, fluoranthene and pyrene*. International Journal of Chemical Kinetics 22, 999-1014.
- [4] 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.
- [5] Allen J. O. 1997. *Atmospheric partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and oxygenated PAH*. Thèse. Massachusetts Institute of Technology (MIT).



1

> Rapports 2+3-nitrofluoranthène/1-nitropyrène (2+3-NF/1-NP) pour les échantillons collectés lors des campagnes de terrain du programme POVA (vallée de Chamonix : Ck, vallée de la Maurienne Mk, hiver 2002-2003 et été 2003) et de Marseille (Mak, été 2004).

**[RÉFÉRENCES**

- [6]** Doornaert B. and Pichard A., 2003. *Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Évaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérogènes : approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique-FET) et approche par mélanges. Évaluation de la relation dose-réponse pour des effets non cancérogènes : Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR)*. Rapport INERIS.
- [7]** OEHHA, 2002 and 2005. *Air toxics hot spots program risk assessment guidelines. Part II: technical support document for describing available cancer potency factors*. Office of Environmental Health Hazard Assessment: available at : http://www.oehha.ca.gov/air/hot_spots/pdf/TSDNov2002.pdf (p109) and http://www.oehha.ca.gov/air/hot_spots/pdf/May2005Hotspots.pdf (p8 and A-1).
- [8]** 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, 2077-2091
- [9]** Feilberg A. and Nielsen T., 2001. *Photodegradation of nitro-PAHs in viscous organic media used as models of organic aerosols*. Environmental Science and Technology 35, 108-13.
- [10]** Marino F., Cecinato A. and Siskos P. A., 2000. *Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens*. Chemosphere 40, 533-537.
- [11]** 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 de Bordeaux 1.
- [12]** 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.

Les résultats obtenus montrent que les émissions des véhicules à essence sont une source non négligeable de NHAP et de OHAP dans l'atmosphère. En revanche, les composés tels que le 1-nitropyrene, 2-nitrofluorène, 6-nitrochrysène et benz[a]anthracène-7,12-dione semblent essentiellement émis par les véhicules diesel. Enfin, la 9,10-anthraquinone présente une double origine : primaire diesel et formée par photochimie. Ce résultat est concordant avec les résultats obtenus par l'équipe de Bordeaux 1, montrant que les produits majeurs d'oxydation de l'anthracène par l'ozone sont l'anthrone et la 9,10-anthraquinone^[11]. Toutefois, les résultats obtenus ne permettent pas de distinguer si la réaction de formation de la 9,10-anthraquinone a lieu dans l'atmosphère ou au cours du prélèvement sur les supports de collecte. L'étude des HAP, NHAP et OHAP en phases gazeuse et particulaire a montré que la partition entre les deux phases est extrêmement dépendante de la masse moléculaire du composé considéré (MW) et des conditions ambiantes (température). De plus, il apparaît que l'étude de cette partition gaz/particule pourrait apporter des informations quant à leur origine primaire ou secondaire. L'étude de la distribution en taille des HAP, NHAP et OHAP a montré que, quelle que soit la saison considérée (hiver et été), ces composés sont

essentiellement (>80 %) associés à la fraction fine de l'aérosol ($D_p < 1,3 \mu\text{m}$). Cette fraction peut représenter jusqu'à 99 % dans le cas des NHAP en hiver. La toxicité des OHAP et NHAP, plus grande que celle des HAP parents, associée au fait que la fraction la plus fine de l'aérosol pénètre le plus profondément dans l'organisme laisse attendre un impact important de ces molécules. Le travail présenté ici ouvre la porte à de nombreuses investigations supplémentaires. Dans un premier temps, il conviendra de poursuivre les études sur la formation secondaire des NHAP et OHAP afin de distinguer si les réactions de formation ont lieu dans l'atmosphère ou au cours du prélèvement sur les supports de collecte (cas de la 9,10-anthraquinone). En effet, si les réactions se produisent dans l'atmosphère, cela pose un problème sanitaire certain étant donné la toxicité de ces dérivés des HAP. Dans ce cas, l'attribution des FET aux OHAP devient indispensable. En revanche, si la formation de composés secondaires se produit au cours du prélèvement, cela pose un problème technique auquel il faudra forcément remédier car le benzo[a]pyrène, composé choisi pour représenter la cancérogenèse du mélange de HAP par la commission européenne^[12], est fortement réactif et donc probablement sujet à ces réactions.

■ SUMMARY

Several studies on the toxicity of particles in ambient air show that the polar phase, which contains the oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs and NPAHs), is more toxic than the aromatic fraction containing the PAH. In that context, the objective of our study was to chemically characterise the NPAHs and OPAHs in ambient air at various sites (traffic, urban, suburban, rural and altitude). Samplings were performed within the framework of the French research program POLLution des Vallées Alpines (POVA) during the winter 2002-2003 and the summer 2003 and in the area of Marseilles in summer 2004. Both, ambient air particulate and gas phases were sampled and particle size distribution was also studied. The results obtained contribute to increase the data base on these compounds. First, we developed an analytical method for the simultaneous quantitative determination of NPAHs and OPAHs in complex environmental matrices, using GC/NICI-MS. Results from the field campaigns show that OPAH concentration levels were of the same order of magnitude as PAHs while NPAH concentrations were one to two orders of magnitude lower. The corresponding carcinogenic risk for NPAH was estimated using toxic equivalent factors (TEF). NPAHs could contribute to 20% of the total risk. No TEF were found for OPAH, which leaves entire the question of the risk they pose. Study of source specific ratios clearly showed that these compounds have a primary origin at the sites close to the sources of pollution whereas the production of secondary NPAHs by gas phase reactions was prevalent at the rural sites far from the direct sources of pollution and initiated by OH (daytime reactions). The study of NPAH and OPAH sources suggested that gasoline engines were an important source of such compounds. The OPAH 9,10-anthraquinone presents a double origin: primary diesel emission and photochemical processes. The fraction of PAHs, OPAHs and NPAHs associated with the particle phase was strongly depending on their vapour pressure and the ambient temperature. Sources of these compounds take a part in their gas/particle partitioning which can bring information on their primary or secondary origin. Finally, during both winter and summer, PAHs, OPAHs and NPAHs were mainly associated with fine particles ($D_p < 1.3 \mu\text{m}$). The differences of chemical properties of the classes of compounds (polarity...) could account for their particle size distribution.