



THESE
Présentée à l'Université des Sciences & Technologies de Lille

par

Giovanni MIRIVEL

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Ecole Doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement
Discipline : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

**DEVELOPPEMENT DE METHODES D'ANALYSE DE COMPOSES
ORGANIQUES DANS LES PARTICULES FINES ET ETUDE DE
LEUR VIEILLISSEMENT EN MILIEU CONTROLE**

Soutenue publiquement le 10 Décembre 2009

Membres du jury :

Hélène BUDZINSKI	(Directrice de Recherche CNRS - Bordeaux 1)	Rapporteuse
Maurice MILLET	(Maître de Conférences à l'Université de Strasbourg)	Rapporteur
Anne MONOD	(Maître de Conférences à l'Université d'Aix-Marseille)	Examinatrice
Denis PETITPREZ	(Professeur à l'Université de Lille 1)	Examinateur
Véronique RIFFAULT	(Maître-Assistante à l'Ecole des Mines de Douai)	Encadrante
Jean-Claude GALLOO	(Professeur à l'Ecole des Mines de Douai)	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du département Chimie et Environnement de l'École des Mines de Douai sous la direction de Monsieur Jean-Claude Galloo.

Mes plus vifs remerciements vont aux personnes qui ont contribué au bon déroulement et à l'aboutissement de cette thèse.

En premier lieu, je tiens à remercier sincèrement Monsieur Jean-Claude Galloo pour avoir suivi avec beaucoup d'intérêt mon travail et pour toute la confiance qu'il m'a accordée pendant ces trois années. Merci de m'avoir offert d'excellentes conditions matérielles et de m'avoir permis la présentation de mes résultats dans des congrès nationaux et internationaux.

Je remercie également mon encadrante, Madame Véronique Riffault pour sa très grande disponibilité, sa gentillesse, ses précieux conseils et enseignements ayant contribué à l'aboutissement de ce travail. Elle s'est montrée très présente du début jusqu'à la fin de ma thèse et je lui serai toujours reconnaissant d'avoir suscité mon intérêt pour la recherche et la chimie analytique. Merci de m'avoir encadré avec autant de soin et d'avoir été toujours à mon écoute.

Je souhaite remercier Madame Hélène Budzinski de l'Université de Bordeaux 1 et Monsieur Maurice Millet de l'Université de Strasbourg de m'avoir fait le très grand honneur d'accepter de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. De même, j'adresse ma profonde gratitude à Madame Anne Monod de l'Université d'Aix-Marseille 1 et Monsieur Denis Petitprez de l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1 d'avoir accepté de juger ce même travail en tant qu'examineurs et président du jury.

Un travail de thèse s'intègre dans la vie d'un laboratoire, tant pour la partie scientifique que pour la vie de tous les jours. Je tiens ainsi à remercier pour leur gentillesse et leur disponibilité les techniciens : Isabelle Fronval pour les analyses de HAP, Benoît Herbin pour les données atmosphériques récoltées à Douai, Emmanuel Tison pour la mise en place des analyseurs de polluants et le développement de programmes sous Labview, Bruno Malet pour son aide

apportée sur l'utilisation du préleveur Partisol. Je remercie également tous les étudiants séjournant ou ayant séjourné au laboratoire, qu'ils soient doctorants ou stagiaires. Je n'oublierai pas non plus Véronique Fréjek et Magali Walérowicz pour les démarches administratives, ainsi que tous les autres qu'il serait trop long d'énumérer ici qui, par leur sourire, leurs conseils, leur présence ont contribué à rendre agréable ce séjour au laboratoire.

En dehors de toute activité au laboratoire, mon plus grand merci va à Alexandrine pour m'avoir motivé et encouragé dans mon travail quand c'était nécessaire, mais aussi et surtout pour sa patience et son amour.

RESUME

Ce travail de thèse portant sur la caractérisation chimique de la matière organique présente dans les particules fines atmosphériques s'est articulé autour de deux axes :

- (i) le développement de méthodes analytiques permettant l'identification et la quantification de familles de composés : acides mono- et di-alcanoïques à longue chaîne, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et leurs dérivés nitrés et oxygénés ;
- (ii) l'étude des artéfacts éventuels lors du prélèvement par filtration des HAP particulaires sous conditions contrôlées.

Les analyses ont été réalisées par chromatographie liquide couplée à un détecteur UV et un fluorimètre dans le cas des HAP, et à un spectromètre de masse à temps de vol pour les autres espèces. L'extraction par fluide pressurisé a été optimisée à l'aide de plans d'expériences. Les méthodes ont été validées sur des matrices complexes (matériaux de référence et/ou particules réelles). Les niveaux de concentrations ont pu être suivis sur des échantillons collectés sur un site urbain de fond à Douai et des variations saisonnières pour un certain nombre de composés ont été observées, en cohérence avec la littérature.

Les artéfacts de désorption et de réactivité vis à vis de polluants atmosphériques (O_3 , NO_2) de HAP adsorbés sur des particules réelles ont été étudiés au sein d'un dispositif expérimental développé au laboratoire simulant un prélèvement par filtration. L'ampleur et la variabilité de ces artéfacts en fonction des conditions environnementales (température, humidité relative) et de la concentration en polluants ont été mesurées.

Mots-clé : Matière organique particulaire, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), dérivés nitrés et oxygénés des HAP, acides carboxyliques, chromatographie liquide à ultra-haute performance, spectromètre de masse à temps de vol, plans d'expériences, artéfacts de prélèvement.

ABSTRACT

Development of analytical methods for organic compound determination in fine particles and ageing study under controlled conditions

This thesis – dealing with the chemical characterization of organic matter in fine atmospheric particles – consisted of the two following objectives:

- (i) the development of analytical methods to identify and quantify some organic compounds: long-chain mono- and dialkanoic acids, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their nitrated and oxygenated derivatives;
- (ii) the study of possible sampling artefacts while collecting particulate PAHs on filters under controlled conditions.

The analyses were carried out by liquid chromatography coupled to a UV detector and a fluorimeter for PAHs, and a time-of-flight mass spectrometer for the other species. Pressurized liquid extraction methods were optimized using experimental design. The proposed methods were validated on complex matrices (standard reference materials and/or real samples). Concentration levels could be monitored for particles collected in an urban background site in Douai and seasonal trends consistent with literature data have been observed.

Sampling artefacts linked to desorption and reactivity towards atmospheric pollutants (O_3 , NO_2) for particulate PAHs present in real samples have been investigated using an experimental device to simulate filter sampling. The magnitude and the variability of these artefacts have been measured as a function of environmental conditions (temperature, relative humidity) and pollutant concentrations.

Keywords: Particulate organic matter, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), nitrated and oxygenated PAHs, carboxylic acids, ultra-high performance liquid chromatography, time-of-flight mass spectrometry, experimental design, sampling artefacts.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	3
RÉSUMÉ	5
ABSTRACT	7
TABLE DES MATIÈRES	9
INTRODUCTION	15
PARTIE 1 : CONTEXTE ATMOSPHERIQUE	19
1 Généralités sur la pollution particulaire	20
1.1 Structure et composition des particules	20
1.2 Origines et sources d'émission	22
1.3 Impacts des particules atmosphériques	24
1.3.1 <i>Impacts sur la santé</i>	24
1.3.2 <i>Impacts sur le climat</i>	25
1.4 Transformations physico-chimiques des aérosols	27
1.4.1 <i>Réactivité de la matière organique particulaire</i>	27
1.4.2 <i>Les espèces gazeuses réactives de l'atmosphère</i>	27
1.4.3 <i>Effets de la transformation des aérosols</i>	28
2 Echantillonnage des particules en suspension dans l'air	29
2.1 Collecte par filtration	29
2.2 Les différents artéfacts de prélèvement	30
2.2.1 <i>Artéfact de volatilisation</i>	31
2.2.2 <i>Artéfact d'adsorption</i>	32
2.2.3 <i>Artéfact de réactivité</i>	32
2.2.4 <i>Paramètres influents et importance des artéfacts</i>	32
2.3 Moyens d'étude des artéfacts	34
3 Familles chimiques étudiées	37
3.1 Les acides carboxyliques	37
3.1.1 <i>Sources des acides carboxyliques dans l'atmosphère</i>	37
3.1.2 <i>Analyse des acides carboxyliques</i>	39
3.2 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	40
3.2.1 <i>Sources des HAP dans l'atmosphère</i>	41
3.2.2 <i>Analyse des HAP</i>	44

3.2.3	<i>Partage entre la phase gazeuse et particulaire dans l'atmosphère</i>	45
3.2.4	<i>Réactivité des HAP prélevés par filtration</i>	47
3.3	Les dérivés nitrés et oxygénés des HAP	50
3.3.1	<i>Sources des dérivés nitrés et oxygénés des HAP dans l'atmosphère</i>	50
3.3.2	<i>Analyse des dérivés nitrés et oxygénés des HAP</i>	52
PARTIE 2 : MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE		55
1	Le prélèvement des échantillons	58
2	L'extraction	59
2.1	Le dispositif ASE (<i>Accelerated Solvent Extractor</i>)	59
2.1.1	<i>Description de la cellule d'extraction d'ASE</i>	61
2.1.2	<i>Nettoyage des cellules de l'ASE</i>	61
2.1.3	<i>Préparation des cellules</i>	62
3	La concentration	62
4	L'analyse	62
4.1	La chromatographie liquide	63
4.2	La détection	65
4.2.1	<i>Spectrométrie UV</i>	65
4.2.2	<i>Fluorimétrie</i>	66
4.2.3	<i>Spectrométrie de masse</i>	66
5	Vieillessement de la matière organique particulaire en milieu contrôlé	73
5.1	Dispositif de vieillissement	73
5.2	Stratégie expérimentale	74
6	Utilisation des plans d'expériences	75
6.1	Principales composantes de la méthodologie des plans d'expériences	75
6.1.1	<i>Technique du criblage</i>	76
6.1.2	<i>Plans pour surfaces de réponse</i>	77
6.2	Paramètres d'études	78
6.2.1	<i>Optimisation de l'extraction par liquide pressurisé</i>	78
6.2.2	<i>Evaluation des artéfacts lors d'un prélèvement par filtration</i>	79
6.3	Calculs des effets et des interactions	80
7	Produits chimiques et matériaux de référence utilisés	81
7.1	Solvants	81
7.2	Etalons et autres produits chimiques	81
7.3	Matériaux étudiés	82
PARTIE 3 : DEVELOPPEMENT ANALYTIQUE		83

1	Développement et optimisation d'outils analytiques pour la quantification des HAP dans la fraction organique des aérosols atmosphériques	86
1.1	Développement et optimisation d'une méthode d'analyse des HAP par HPLC/UV/Fluorimétrie	86
1.1.1	<i>Les composés retenus</i>	86
1.1.2	<i>Appareillage</i>	86
1.1.3	<i>Optimisation de la séparation chromatographique</i>	86
1.1.4	<i>Optimisation de la détection</i>	87
1.1.5	<i>Quantification</i>	87
1.2	Estimation des pertes en HAP lors de l'étape de concentration	90
1.3	Développement et optimisation d'une méthode d'extraction des HAP par liquide pressurisé	91
1.3.1	<i>Analyse de criblage</i>	92
1.3.2	<i>Plan complémentaire pour le second degré</i>	96
1.3.3	<i>Evaluation des rendements d'extraction</i>	99
1.4	Blancs de laboratoire	101
1.5	Application de la méthode à des échantillons réels	102
2	Développement et optimisation d'outils analytiques pour la quantification des dérivés nitrés et oxygénés des HAP dans la fraction organique des aérosols atmosphériques	109
2.1	Développement et optimisation d'une méthode d'analyse des dérivés nitrés et oxygénés des HAP par UPLC/APCI/TOF-MS	109
2.1.1	<i>Appareillage</i>	109
2.1.2	<i>Optimisation de la séparation chromatographique</i>	110
2.1.3	<i>Optimisation de la spectrométrie de masse</i>	112
2.1.4	<i>Ionisation des dérivés nitrés et oxygénés des HAP</i>	113
2.1.5	<i>Précision dans la mesure des masses</i>	115
2.1.6	<i>Quantification</i>	116
2.1.7	<i>Identification des dérivés nitrés et oxygénés des HAP à l'aide d'un détecteur à barrette de diodes</i>	119
2.2	Estimation des pertes en dérivés nitrés et oxygénés des HAP lors de l'étape de concentration sous flux d'azote	119
2.3	Développement et optimisation d'une méthode d'extraction des dérivés nitrés et oxygénés de HAP par ASE	120
2.3.1	<i>Analyse de criblage</i>	120
2.3.2	<i>Plan complémentaire pour le second degré</i>	121
2.3.3	<i>Evaluation des rendements de récupération</i>	124
2.4	Evaluation des effets de matrice	124

2.5	Application de la méthode sur des échantillons réels	126
2.5.1	<i>Particules NIST</i>	126
2.5.2	<i>Particules de l'air ambiant</i>	131
3	Développement et optimisation d'outils analytiques pour la quantification des acides monocarboxyliques dans la fraction organique des aérosols atmosphériques	136
3.1	Développement et optimisation d'une méthode d'analyse des acides monocarboxyliques par UPLC/ES/TOF-MS	136
3.1.1	<i>Les composés retenus</i>	136
3.1.2	<i>Appareillage</i>	136
3.1.3	<i>Optimisation de la séparation chromatographique</i>	137
3.1.4	<i>Optimisation de la spectrométrie de masse</i>	138
3.1.5	<i>Ionisation des acides carboxyliques</i>	139
3.1.6	<i>Précision dans la mesure des masses</i>	139
3.1.7	<i>Quantification</i>	140
3.2	Estimation des pertes en MCA lors de l'étape de concentration	141
3.3	Valeurs des blancs de laboratoire	141
3.4	Développement et optimisation d'une méthode d'extraction des MCA par ASE	142
3.5	Evaluation des rendements d'extraction à partir de filtres dopés	143
3.6	Evaluation des effets de matrice	144
3.7	Application de la méthode sur des échantillons réels	146
3.7.1	<i>Particules NIST</i>	146
3.7.2	<i>Particules de l'air ambiant</i>	147
4	Développement et optimisation d'outils analytiques pour la quantification des acides dicarboxyliques dans la fraction organique des aérosols atmosphériques	150
4.1	Développement et optimisation d'une méthode d'analyse des acides dicarboxyliques par UPLC/ES/TOF-MS	150
4.1.1	<i>Les composés retenus</i>	150
4.1.2	<i>Appareillage</i>	150
4.1.3	<i>Optimisation de la séparation chromatographique</i>	150
4.1.4	<i>Optimisation de la spectrométrie de masse</i>	152
4.1.5	<i>Précision dans la mesure des masses</i>	152
4.1.6	<i>Quantification</i>	153
4.2	Estimation des pertes en DCA lors de l'étape de concentration	154
4.3	Valeurs des blancs de laboratoire	154
4.4	Développement et optimisation d'une méthode d'extraction des DCA par ASE	156
4.5	Evaluation des rendements d'extraction à partir de filtres dopés	157
4.6	Evaluation des effets de matrice	158

4.7	Application de la méthode sur des échantillons réels	159
4.7.1	<i>Particules NIST</i>	159
4.7.2	<i>Particules de l'air ambiant</i>	160
4.8	Conclusion	165
PARTIE 4 : ETUDE DU VIEILLISSEMENT DE HAP PARTICULAIRES EN MILIEU		
CONTROLE		167
1	Prélèvement des échantillons réels	169
1.1	Optimisation de la durée de prélèvement	169
1.2	Répétabilité du prélèvement	170
2	Vieillissement des échantillons au laboratoire	171
2.1	Reproductibilité d'un essai de vieillissement	171
2.2	Blanc du dispositif	171
2.3	Analyse de criblage	172
2.4	Estimation des pertes en HAP par désorption lors du prélèvement par filtration	174
2.4.1	<i>Influence de la température sur la désorption des HAP</i>	175
2.4.2	<i>Influence de l'humidité relative sur la désorption des HAP</i>	176
2.5	Estimation des pertes en HAP par réactivité avec NO ₂ et O ₃ lors du prélèvement par filtration	179
2.5.1	<i>Essais avec le dioxyde d'azote</i>	179
2.5.2	<i>Essais avec l'ozone</i>	180
2.6	Conclusion	187
CONCLUSION ET PERSPECTIVES		189
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		197
LISTE DES ILLUSTRATIONS		230
ANNEXES		237

INTRODUCTION

Les particules atmosphériques sont naturellement présentes dans l'atmosphère mais leur concentration a nettement augmenté depuis plus d'un siècle avec l'accroissement démographique et le développement économique des secteurs industriels et agricoles et des moyens de transport. Le vaste chantier du projet CAFE (*Clean Air For Europe*) visant à réviser la politique européenne d'amélioration de la qualité de l'air a dressé un constat décourageant : 348 000 morts anticipées sont attribuables chaque année aux particules fines respirées par les citoyens de l'Union européenne. Et d'ici à 2020, seuls 20% de ces vies perdues pourront être évitées (Richet, 2007). Les particules, en fonction de leur composition, de leur taille et de leur concentration sont donc plus ou moins nuisibles pour l'homme et l'environnement. La fraction organique de l'aérosol, représentant de 10 à 90% de la masse des particules (Saxena & Hildemann, 1996 ; Kanakidou *et al.*, 2005), et majoritairement présente dans les particules les plus fines, reste cependant mal caractérisée à cause de la complexité de sa composition (agrégats de centaines voire de milliers de composés), des très faibles concentrations atmosphériques et des propriétés chimiques et thermodynamiques variables d'un composé à l'autre (Alves *et al.*, 1999, 2001 ; Zheng *et al.*, 2000 ; Pio *et al.*, 2001a, 2001b ; Fraser *et al.*, 2002).

A l'heure actuelle, seules les particules PM₁₀ et PM_{2,5} (particules de diamètre aérodynamique moyen inférieur à 10 et 2,5 µm, respectivement) font l'objet de la directive européenne intégrée du 21 mai 2008 (Directive 2008/50/CE). Celle-ci reprend les valeurs déjà applicables pour les PM₁₀ et entraîne une obligation de mesure des particules fines PM_{2,5} avec une valeur limite de 25 µg m⁻³ en moyenne annuelle pour 2015, applicable dès 2009 avec une marge de dépassement de 20%. On peut noter que l'Organisation Mondiale de la Santé recommande, quant à elle, des valeurs plus strictes en moyenne annuelle : 20 µg m⁻³ pour les PM₁₀ et 10 µg m⁻³ pour les PM_{2,5} (OMS, 2006). Par ailleurs, certains polluants particuliers sont également réglementés par les directives européennes des 22 avril 1999 et 15 décembre 2004 (Directives 1999/30/CE et 2004/107/CE) : il s'agit de métaux lourds (plomb, arsenic, cadmium, mercure, nickel) ; et d'un Hydrocarbure Aromatique Polycyclique (HAP), le benzo[a]pyrène, qui fait l'objet d'une valeur cible de 1 ng m⁻³ en moyenne annuelle et d'un objectif à long terme à 0,1 ng m⁻³.

La surveillance de la spéciation organique particulaire se fait actuellement principalement à l'aide de préleveurs actifs avec coupure granulométrique et les particules sont récupérées sur des filtres. Cette phase de prélèvement est critique car elle peut être sujette à des artéfacts variables selon les conditions du prélèvement, les conditions environnementales, la nature du filtre, les composés visés ... ce qui va fausser la représentativité de l'échantillon collecté vis-à-vis de l'atmosphère

étudiée. L'étude de ces artefacts se fait soit sur le terrain lors de campagnes de mesure (mais sans contrôle des conditions environnementales rencontrées), soit en laboratoire en utilisant des dispositifs spécifiques de génération de particules (souvent modèles) et en conditions contrôlées, mais parfois éloignées de celles rencontrées en atmosphère réelle.

Lors de ce travail, nous avons dans un premier temps développé des protocoles analytiques permettant l'analyse de plusieurs familles de composés organiques présents dans les particules atmosphériques :

- les HAP qui font souvent l'objet d'une surveillance particulière liée à leur toxicité ;
- leurs dérivés nitrés et oxygénés, encore plus toxiques, et susceptibles de se former lors du prélèvement ;
- les acides mono- et dicarboxyliques à longue chaîne, composant une fraction importante de la matière organique particulaire.

Toutes ces espèces étant présentes à l'état de traces dans les échantillons collectés, il est important de proposer des méthodes sensibles et limitant les étapes analytiques susceptibles d'engendrer des pertes de composés. Ces méthodes doivent être nécessairement validées sur des matrices complexes proches de celles rencontrées dans l'air ambiant. L'application à la collecte et à l'analyse d'échantillons atmosphériques permet également une première caractérisation de la matière organique particulaire présente sur le site de Douai, typique d'un site urbain de fond, et d'en analyser les évolutions temporelles.

Dans un second temps, nous nous sommes focalisés sur la détermination de l'importance des artefacts de prélèvement entraînant une sous-estimation possible des concentrations. Cette étude a été appliquée au cas des HAP, en s'appuyant sur un dispositif mis en place au laboratoire au cours de cette thèse : des échantillons de matière particulaire réelle ont été artificiellement vieillies en laboratoire dans des conditions simulant un prélèvement à bas débit tel que ceux rencontrés sur le terrain. L'objectif est d'estimer au cours de plusieurs durées d'exposition les pertes probables en composés initiaux en contrôlant les concentrations en polluants (O_3 , NO_2 , ...) et des facteurs environnementaux tels que la température ou l'humidité relative, avec pour objectif d'être capable d'estimer l'importance de ces artefacts lors de prélèvements ultérieurs sur le terrain. Cette thèse s'inscrit dans le programme de recherche de l'axe 1 de l'IRENI (Institut de Recherches en Environnement Industriel) qui porte notamment sur la qualité de l'air en zone urbanisée fortement influencée par les activités industrielles.

PARTIE 1 : CONTEXTE ATMOSPHERIQUE

Cette première partie est consacrée à la description des particules atmosphériques et de la fraction organique qui la compose. Après un bref rappel de la structure de l'aérosol, nous nous intéresserons plus particulièrement aux origines et aux sources d'émission des composés organiques susceptibles d'être présents dans les particules. Dans un deuxième point sera présentée la technique d'échantillonnage par filtration des particules atmosphériques et les artefacts que l'on peut rencontrer et qui ont motivé ce travail. Enfin, nous présenterons plus particulièrement les trois familles de composés étudiées dans le cadre de cette thèse, qui ont été choisis principalement en raison de leur abondance dans l'air ambiant sous forme particulaire et de leur impact.

1 Généralités sur la pollution particulaire

L'article 2 de la Loi n°96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie définit la pollution atmosphérique comme « l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre la santé humaine en danger, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives ». Parmi ces polluants, les particules - petite partie de matière solide ou liquide en suspension dans l'air ou déposée sur une surface et susceptible de se mettre en suspension - sont issues d'une grande variété de sources qui peuvent être d'origine anthropique ou naturelle. Leurs tailles peuvent varier de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres ; leurs caractéristiques physico-chimiques sont aussi très diverses et dépendent principalement de leur origine et de leur mode de formation.

1.1 Structure et composition des particules

Une particule est généralement conçue comme un noyau (carboné ou minéral) sur lequel, en fonction de la source et du mode de formation, diverses molécules organiques et/ou inorganiques vont pouvoir venir se condenser en surface (Ellison *et al.*, 1999).

Par ailleurs, pour les particules issues de phénomènes de combustion, on considère qu'elles sont constituées principalement de carbone élémentaire sur lequel sont adsorbés des hydrocarbures partiellement oxydés et des HAP, substitués ou non. Le carbone élémentaire possède une structure proche du graphite constituée d'empilement de couches poly-aromatiques formées de cycles hexagonaux. Un consensus général dans la littérature évoque la formation de HAP comme éléments initiateurs des particules de suies (par exemple, Richter & Howard, 2000 ; Raj *et al.*, 2009).

Pour appréhender la complexité de la composition chimique des particules, on peut, à titre d'exemple, considérer celle d'un aérosol urbain prélevé dans l'ouest de Los Angeles (Rogge *et al.*, 1993e).

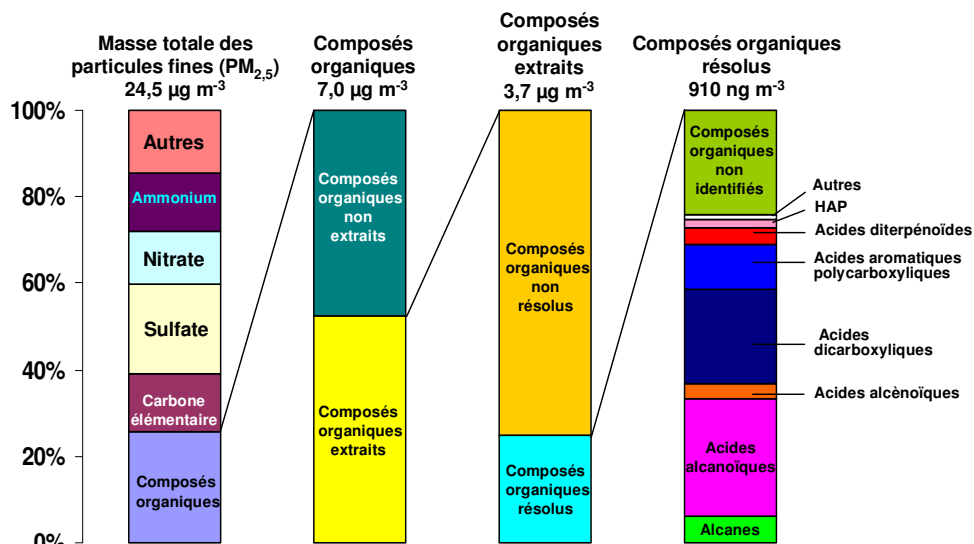


Figure 1 : Composition chimique moyenne de fines particules dans l'ouest de Los Angeles (d'après Rogge *et al.*, 1993e)

Ces particules fines étaient constituées principalement d'éléments inorganiques (sulfate, ammonium, nitrate, chlorure, certains métaux, éléments d'origine crustale, eau) et de matériaux carbonés. La fraction carbonée était composée de carbone élémentaire (EC) et de carbone organique (OC), lui-même représentant plusieurs centaines voire milliers de composés de polarité variée dont seulement une faible partie (10 à 40%) avait pu être caractérisée de façon moléculaire.

On voit donc qu'il existe une large incertitude sur la nature des composés organiques présents dans les particules et, parallèlement, sur leur origine et leur mode de formation. De nombreux travaux consacrés à l'étude de cette fraction organique (par exemple, Simoneit & Mazurek, 1982 ; Standley & Simoneit, 1987 ; Hildemann *et al.*, 1991 ; Rogge *et al.*, 1991, 1993a, 1993b, 1993c, 1994, 1997 ; Simoneit *et al.*, 1991, 1993, 2000a, 2000b, 2004 ; Zappoli *et al.*, 1999 ; Schauer *et al.*, 1999a, 1999b, 2001, 2002a, 2002b ; Oros & Simoneit, 2000, 2001a, 2001b ; Pio *et al.*, 2001b ; Fine *et al.*, 2001, 2002 ; Tan *et al.*, 2002 ; Oros *et al.*, 2006 ; Zhang *et al.*, 2007) ont permis d'identifier plusieurs familles de composés dont les principales sont regroupées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Composés organiques prépondérants dans les aérosols (Pöschl, 2005)

Familles de composés organiques	
Hydrocarbures aliphatiques	
Composés carbonylés et alcools aliphatiques	
Lévoglucosan	
Acides gras et autres acides alcanoïques	
Acides dicarboxyliques	
Acides carboxyliques poly-aromatiques	
Composés aliphatiques et aromatiques multi-substitués (OH, CO, COOH)	
HAP	
Dérivés nitrés et oxygénés des HAP	
Protéines et autres composés aminés	
Cellulose et autres carbohydrates	
Oligomères organiques secondaires / polymères et substances humiques	

1.2 Origines et sources d'émission

Les particules atmosphériques, et la matière organique dont elles sont en partie constituées, peuvent être d'origine naturelle ou anthropique.

L'activité humaine génère des particules solides, principalement par combustion de biomasse et de pétrole ou de produits dérivés, pour la production d'électricité, l'incinération des déchets, les industries, l'agriculture et les transports. Le Tableau 2 indique l'importance des différentes sources de particules estimées à l'échelle mondiale, ce qui explique la large fourchette des résultats due aux difficultés de l'extrapolation à l'échelle du globe.

Tableau 2 : Nature et importance des différentes sources de particules dans l'atmosphère en Mt/an pour des particules de rayon inférieur à 100 µm (CITEPA, 2001)

Origines naturelles	
Particules extraterrestres	10-18
Sels marins	10 ³ -10 ⁴
Particules désertiques	500-2000
Particules biologiques, biogéniques	80
Conversions gaz-particules (sulfates, organiques, nitrates)	345-1100
Débris volcaniques	25-250
TOTAL	3266-13448
Origines anthropiques	
Emission directe de particules	10-90
Conversion gaz-particules (substances carbonées, organiques, nitrates, sulfates)	175-325
Feux de forêts	3-150
TOTAL	188-565
TOTAL général	3454-14013

Les particules d'origine naturelle sont quant à elles formées principalement :

- par action mécanique (eau, gel, vent sur les roches, les sols ou les sables) ;
- par évaporation de particules liquides (ex : formation des sels marins) ;
- lors de processus de combustion (feux de biomasse, éruptions volcaniques) ;
- lors de processus biologiques conduisant à l'émission de pollens, virus, débris végétaux ;
- par oxydation de composés émis en phase gazeuse et nucléation ou adsorption sur des particules préexistantes.

Dans ce dernier cas, on parle d'émission secondaire, par opposition aux particules primaires, émises directement à l'état solide. Ces émissions secondaires peuvent être issues de sources anthropiques (avec comme précurseurs, des composés aromatiques, des alcanes et des alcènes à longue chaîne) ou biogéniques (avec comme précurseurs, des monoterpènes, des sesquiterpènes et des composés oxygénés) (Turpin *et al.*, 2000 ; Alves *et al.*, 2001). La formation et la composition de ces aérosols secondaires vont dépendre en particulier de la réactivité et des mécanismes d'oxydation des composés précurseurs ainsi que de la capacité de transfert des produits d'oxydation formés de la phase gazeuse vers la phase particulaire, avec des espèces généralement moins volatiles que les produits parents (masse molaire plus importante, présence d'un ou plusieurs groupements fonctionnels polaires qui tendent à abaisser la volatilité des produits de dégradation, polymérisation impliquant la formation de composés dont les propriétés chimiques sont similaires aux substances humiques (Kiss *et al.*, 2003 ; Tolocka *et al.*, 2004 ; Samburova *et al.*, 2005 ; Kalberer *et al.*, 2006) et pour lesquels deux mécanismes de transfert sont possibles : la nucléation hétérogène ou l'adsorption sur des particules préexistantes.

Plusieurs études expérimentales focalisées sur le bassin de Los Angeles ont mis en évidence le lien entre la production d'espèces organiques secondaires et des épisodes photochimiques de production d'ozone *via* le phénomène de conversion gaz/particule : ainsi 70% du carbone organique était d'origine secondaire lors du *smog* de Los Angeles en 1987 (Turpin & Huntzicker, 1994) et Schauer *et al.* (1996) ont estimé qu'entre 20 et 30% du carbone organique particulaire y était d'origine secondaire en moyenne annuelle.

L'analyse chimique détaillée d'échantillons à l'émission et dans l'air ambiant couplée à des modèles de type source-récepteur peut permettre d'identifier certaines sources de matière organique particulaire en utilisant des composés organiques spécifiques comme traceurs. Ces composés organiques doivent être caractéristiques d'un type de sources et doivent réagir assez

lentement dans l'atmosphère pour ne pas être dégradés entre l'émission à la source et le site de prélèvement. De plus, ils ne doivent pas être formés lors de réactions chimiques atmosphériques ni s'évaporer dans la phase gazeuse entre la source et le récepteur (point de prélèvement). Les sources primaires des composés organiques particulaires sont multiples : Schauer *et al.* (1996) reportent ainsi plus d'une quarantaine de sources primaires différentes de carbone organique en milieu urbain : Hildemann *et al.* (1991) estiment que les données sur les émissions de 15 sources différentes sont nécessaires pour pouvoir considérer plus de 80% de la masse des émissions en matière organique particulaire pour l'atmosphère de Los Angeles.

1.3 Impacts des particules atmosphériques

Quel que soit le modèle des particules (cf. § 1.1), l'importance des composés en surface est évidente tant d'un point de vue radiatif (climatologique) que sanitaire. Par leur accessibilité, ils vont pouvoir être potentiellement désorbés une fois dans l'organisme humain mais aussi réagir avec les autres constituants de l'atmosphère.

1.3.1 Impacts sur la santé

La toxicité des particules dépend principalement de leur taille et de leur composition. La zone de dépôt dans les voies respiratoires est fonction de la taille des particules inhalées (Figure 2).

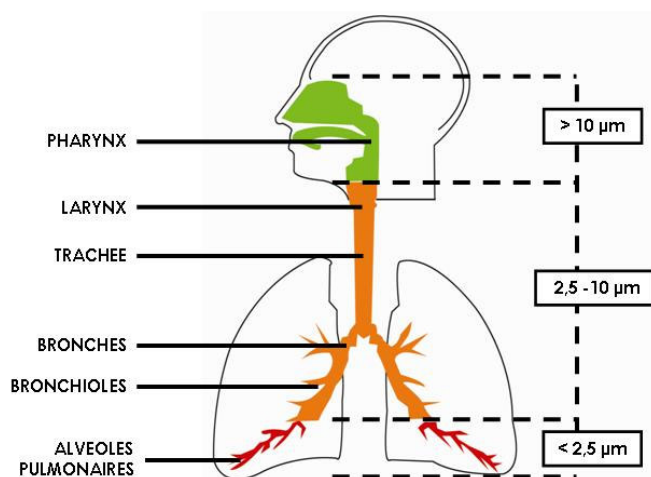


Figure 2 : Appareil respiratoire et pénétration des particules (d'après CITEPA, 2001)

Plus leur diamètre est petit, plus elle pénètre profondément dans l'appareil respiratoire (Berico *et al.*, 1997) :

- les particules de plus de 10 μm sont retenues dans les voies respiratoires supérieures (nez et pharynx) et rapidement rejetées ;
- les particules de diamètre compris entre 2,5 et 10 μm ainsi qu'une fraction des particules de diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 μm atteignent le segment trachéo-bronchique où elles sont généralement évacuées par des mécanismes naturels comme la toux ou la déglutition ;
- les particules de diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 μm atteignent la structure pulmonaire constituée de bronchioles et d'alvéoles et pour les plus fines d'entre elles, peuvent passer la barrière sanguine et induire des effets sur les cellules de certains organes tels que les reins, le foie ou le cerveau ;
- les particules de taille inférieure à 1 nm se comportent comme un gaz et ressortent après inhalation.

On peut schématiquement classer les effets biologiques des particules en trois catégories : (1) réactions inflammatoires aiguës, (2) effets cancérigènes, (3) effets immunotoxiques et allergiques. Les fines particules ($D_p < 2,5 \mu\text{m}$) jouent un rôle prépondérant dans les problématiques de santé publique et il est désormais admis que l'exposition à ces particules fines est associée à une augmentation de la mortalité (Anderson, 2009). De par leurs modes de formation, elles contiennent en effet une bien plus grande proportion de matière organique ce qui peut les rendre d'autant plus nocives qu'elles vont permettre la pénétration dans les voies respiratoires de composés toxiques comme certains acides ou hydrocarbures ayant des propriétés mutagènes et cancérigènes même à faibles concentrations.

1.3.2 Impacts sur le climat

Le rôle des aérosols dans la problématique générale du changement climatique est reconnu (GIEC, 2001) même si de fortes incertitudes subsistent. La Figure 3 résume l'état de l'art actuel des connaissances sur les forçages radiatifs induits par les gaz à effet de serre et les différents types de particules, sur la période 1750-2000 donc incluant les débuts de l'ère industrielle du 19^{ème} siècle et l'anthropisation mondiale croissante.

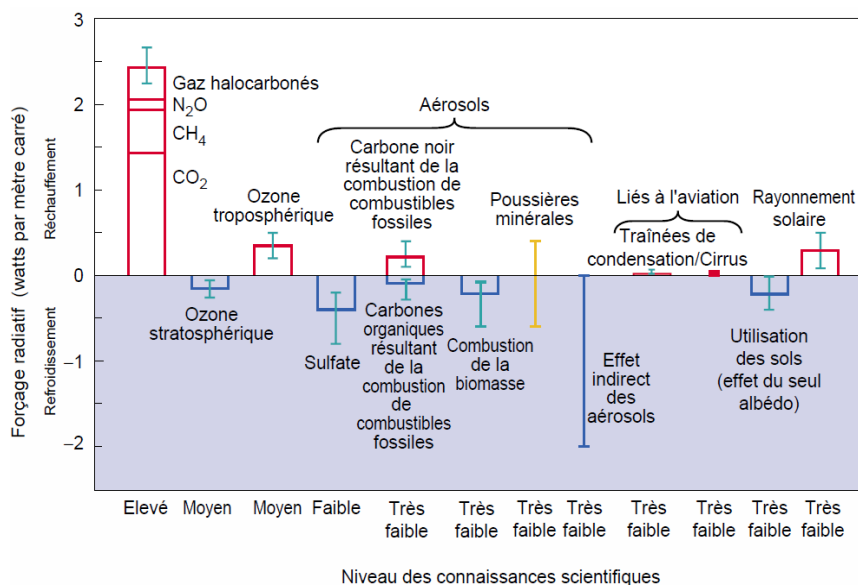


Figure 3 : Forçage radiatif global moyen du système climatique en l'an 2000 par rapport à 1750, en $W m^{-2}$ (GIEC, 2001)

Les aérosols affectent de façon significative le bilan radiatif terrestre par deux types d'effets :

- par diffusion et absorption des radiations lumineuses (effets directs) ;
- par modification de la microphysique et probablement de la durée de vie et de la quantité des nuages (effets indirects) (Penner *et al.*, 2001).

Les effets directs sont liés à l'interaction des aérosols avec les rayonnements solaires incidents et les rayonnements infrarouges ré-émis par la surface terrestre. La présence d'aérosols dans les basses couches de l'atmosphère abaisse localement la température atmosphérique (forçage négatif) du fait d'aérosols essentiellement diffusants (sulfates et carbone organique) ou bien l'augmente localement (forçage positif) du fait d'aérosols absorbants (du type carbone suie ou poussières) (Haywood & Shine, 1995 ; Penner *et al.*, 2001).

Les effets indirects engendrent une modification de l'albédo planétaire et donc du flux lumineux incident à la surface terrestre. L'impact de cet effet indirect sur le bilan radiatif planétaire est considéré comme globalement négatif. Les différents processus gouvernant les effets indirects des aérosols sont excessivement complexes mais ils vont dépendre en premier lieu de la capacité des aérosols à se comporter comme des noyaux de condensation des nuages (ou CCN, *Cloud Condensation Nuclei*) (Penner *et al.*, 2001 ; Schwartz & Slingo, 1996). Cette capacité sera fonction principalement de la taille des particules mais également de leur composition en surface, liée à leur hygroscopicité ou à leur solubilité.

Finalement, l'impact des aérosols sur le bilan radiatif terrestre (effets directs et indirects) est globalement négatif et tend à s'opposer au forçage radiatif positif des gaz à effet de serre.

1.4 Transformations physico-chimiques des aérosols

1.4.1 Réactivité de la matière organique particulaire

Des réactions chimiques peuvent se dérouler à la surface et au sein de la matière organique particulaire avec des entités oxydantes présentes dans l'air telles que l'ozone, les radicaux hydroxyles et les radicaux nitrates (Brorström *et al.*, 1983 ; Kamens *et al.*, 1990).

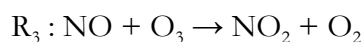
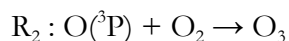
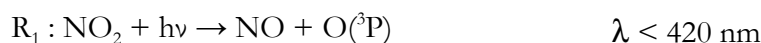
En raison de la durée des prélèvements généralement égale ou supérieure à 12 heures, ces réactions peuvent potentiellement se produire avec la matière organique collectée sur le support de prélèvement (filtre, tube dénudeur) et sont susceptibles de fausser les concentrations mesurées qui ne seront plus représentatives de celles que l'on peut rencontrer dans l'air ambiant. L'ampleur de cette dégradation reste difficile à estimer car elle est variable selon les composés présents dans les particules, leur disponibilité en surface, et parce que les travaux effectués en laboratoire et sur le terrain sont généralement difficilement comparables soit qu'ils utilisent des concentrations importantes en oxydants, soit à cause de la variabilité des conditions environnementales.

Le mode de fonctionnement et la configuration des systèmes de prélèvement par filtration empêchent les espèces radicalaires d'atteindre la matière organique collectée et protègent les supports de prélèvement des radiations UV. Le paragraphe suivant se limitera donc à présenter les sources d'ozone et de dioxyde d'azote dans la troposphère.

1.4.2 Les espèces gazeuses réactives de l'atmosphère

1.4.2.1 L'ozone troposphérique

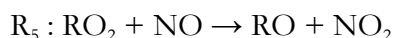
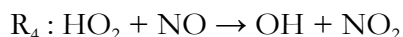
L'ozone troposphérique est majoritairement formé *via* le cycle de Leighton :



Une autre source d'ozone troposphérique provient des échanges entre la stratosphère, riche en ozone et la troposphère. Cependant les concentrations en ozone calculées en ne tenant compte que de l'équilibre de Leighton et des échanges stratosphère – troposphère ne suffisent pas à expliquer les concentrations réellement observées dans la troposphère.

Une autre voie réactionnelle fait intervenir des radicaux comme les radicaux peroxydes RO_2 et HO_2 , très réactifs et issus de l'oxydation des COV (Composés Organiques Volatils). Ils

permettent la reconversion de NO en NO₂ sans consommer d'ozone conduisant à une accumulation nette d'ozone dans la troposphère :

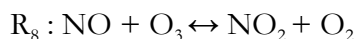
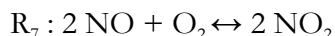
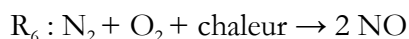


L'ozone est éliminé par dépôt vers la surface.

1.4.2.2 Le dioxyde d'azote

Le dioxyde d'azote (NO₂) fait partie des nombreux oxydes d'azote existant dans l'atmosphère (NO, N₂O, N₂O₃, N₂O₅, ...), et qui sont présents naturellement *via* les orages, les éruptions volcaniques et les activités bactériennes. Toutefois, ces concentrations atmosphériques naturelles demeurent très faibles. Ces polluants sont donc principalement liés aux activités humaines.

Le NO₂ est formé à partir de NO lors des combustions à haute température :



Le dioxyde d'azote est éliminé par dépôt vers la surface et par formation d'autres polluants (formation de HNO₃ par réaction avec OH le jour, et NO₃ la nuit *via* N₂O₅, ...).

1.4.3 Effets de la transformation des aérosols

La matière organique particulaire est en partie « vieillie » chimiquement dans l'atmosphère. Cette transformation de l'aérosol a potentiellement deux effets :

- déplacer les équilibres d'évaporation/condensation des composés organiques semi-volatils dans le sens de la condensation ;
- générer des produits moins volatils que le composé parent, donc « s'accumulant » dans la phase particulaire.

L'oxydation des composés organiques en phase particulaire conduit vraisemblablement à une plus grande oxygénation de ces composés, donc à des composés moins volatils et plus hydrosolubles (formation de fonctions alcools, hydroperoxydes, acides carboxyliques, ...). La modification des propriétés hydrophiles de la matière organique particulaire déplace l'équilibre d'évaporation/condensation de l'eau. Ce processus conduit à un grossissement des particules du fait d'une plus grande hydratation et modifie également la capacité de ces dernières à agir comme CCN et leur temps de résidence dans l'atmosphère (élimination plus ou moins rapide par dépôt humide). Vartiainen *et al.* (1996) a mis en évidence l'assimilation d'eau par des particules d'échappement Diesel grâce à une microbalance électronique : il apparaît que l'hygroscopicité des

particules Diesel augmente durant leur vieillissement sous lumière solaire et que la masse des particules d'échappement Diesel soumis à une concentration élevée en ozone augmente de plus de 8% lorsque l'humidité relative passe de 40 à 90%. Les particules Diesel étant constituées majoritairement d'hydrocarbures non polaires, tels que les alcanes ou les HAP, et de composés polaires incluant des acides alcanoïques et benzoïque, des benzaldéhydes substitués et des dérivés oxygénés des HAP (Rogge *et al.*, 1993a), la matière organique forme probablement une couche sur laquelle l'eau peut s'adsorber sur les sites polaires.

2 Echantillonnage des particules en suspension dans l'air

Il existe de nombreux types de préleveurs pour les particules atmosphériques utilisant des méthodes variées : filtration, collecte par sédimentation, impaction en cascade. L'échantillonnage par filtre, compte-tenu de sa simplicité de mise en œuvre et de son coût peu élevé, est aujourd'hui la technique la plus employée pour la collecte des particules atmosphériques. Nous allons d'abord décrire la technique d'échantillonnage utilisée dans ces travaux puis discuter les types d'artéfacts susceptibles d'interférer avec les mesures de concentrations de composés présents sur les filtres et enfin les méthodes généralement mises en œuvre pour étudier ces différents phénomènes.

2.1 Collecte par filtration

Le prélèvement s'effectue de manière active :

- soit à faible volume/débit : quelques $L \text{ min}^{-1}$ pour les mesures à l'émission, la collecte des particules en vue de l'évaluation de paramètres physiques ou pour des temps de prélèvement relativement longs ;
- soit à grand volume/débit : environ $70 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Ces appareils sont utilisés pour les mesures en sites peu pollués ou pour effectuer des prélèvements courts.

Au dispositif de prélèvement s'ajoute une tête de prélèvement, omnidirectionnelle, insensible à la vitesse et la direction du vent et à l'hygrométrie, qui permet de sélectionner les particules selon leur taille. Le seuil de coupure granulométrique d'une tête est la valeur du diamètre aérodynamique correspondant à une efficacité de collecte de 50%. Une tête d'un certain seuil de coupure prélèvera donc en pratique également des particules plus grandes que le diamètre annoncé.

On peut employer divers types de filtres dont l'efficacité vis-à-vis des espèces visées diffère selon leur nature. Dans le cas de la matière organique particulaire, ils doivent être résistants aux

solvants organiques pour permettre l'extraction des particules collectées et sont classiquement en fibres de verre (*Glass Fiber Filter*), de quartz (*Quartz fiber filter*) ou en fibres de verre téflonnées PTFE. Le filtre peut éventuellement être suivi d'un adsorbant solide (PUF, Tenax, ou PUF + XAD-2) pour piéger les composés en phase gazeuse (Figure 4) ou d'un second filtre pour vérifier que tous les composés semi- ou non volatils ont bien été collectés par le premier filtre.

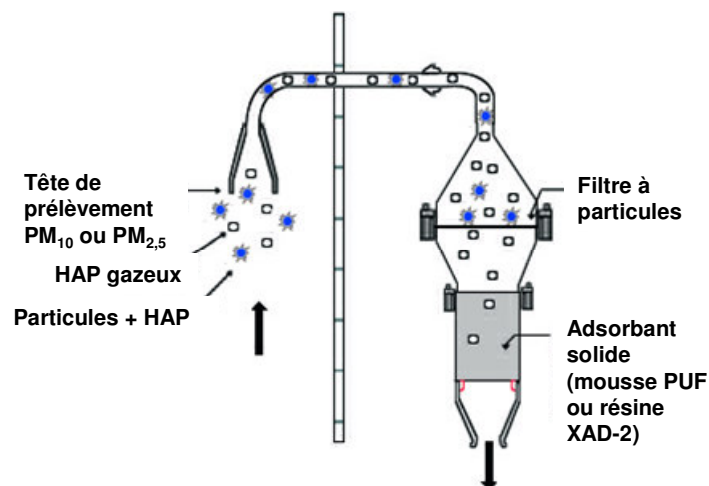


Figure 4 : Schéma caractéristique d'un préleveur (d'après Temime-Roussel, 2002)

2.2 Les différents artefacts de prélèvement

Le prélèvement de la phase particulaire organique, mélange complexe de composés aux propriétés thermodynamiques et photochimiques variées et plus ou moins volatils, interfère largement avec la phase gazeuse environnante. Les artefacts de prélèvements vont fausser la répartition entre les phases gazeuse et particulaire, de manière variable selon la nature des composés visés, et donc l'évaluation de leurs teneurs dans les particules atmosphériques (si aucun artefact de prélèvement ne se produisait, les concentrations mesurées sur un filtre seraient représentatives de la concentration de la phase particulaire dans l'atmosphère).

Les biais d'échantillonnage liés aux interactions des composés organiques semi-volatils et volatils avec le substrat du filtre peuvent être causés par trois phénomènes distincts (Figure 5) :

- la volatilisation des composés fixés sur les particules pendant et/ou après le prélèvement (Eatough *et al.*, 1993 ; Tang *et al.*, 1994 ; Gundel *et al.*, 1995). La modification de la répartition gaz/particules entraîne une sous-estimation des concentrations (artefacts négatifs) ;
- l'adsorption de composés organiques présents en phase gazeuse sur le filtre ou sur la matière particulaire déjà collectée pendant et/ou après le prélèvement (artefacts

positifs) (Gundel *et al.*, 1995 ; Turpin *et al.*, 2000). Ce phénomène a été observé pour les filtres en quartz alors qu'il semble négligeable pour les filtres en Téflon (Turpin *et al.*, 1994 ; Chow *et al.*, 1996 ; Kirchstetter *et al.*, 2001) ;

- la réactivité hétérogène entre les composés organiques particulaires piégés sur le filtre et des espèces gazeuses présentes dans l'air ambiant, qui modifie la composition chimique des particules et peut conduire à sous-estimer les espèces réactives et à surestimer les espèces produites (artéfacts négatifs ou positifs selon les composés visés).

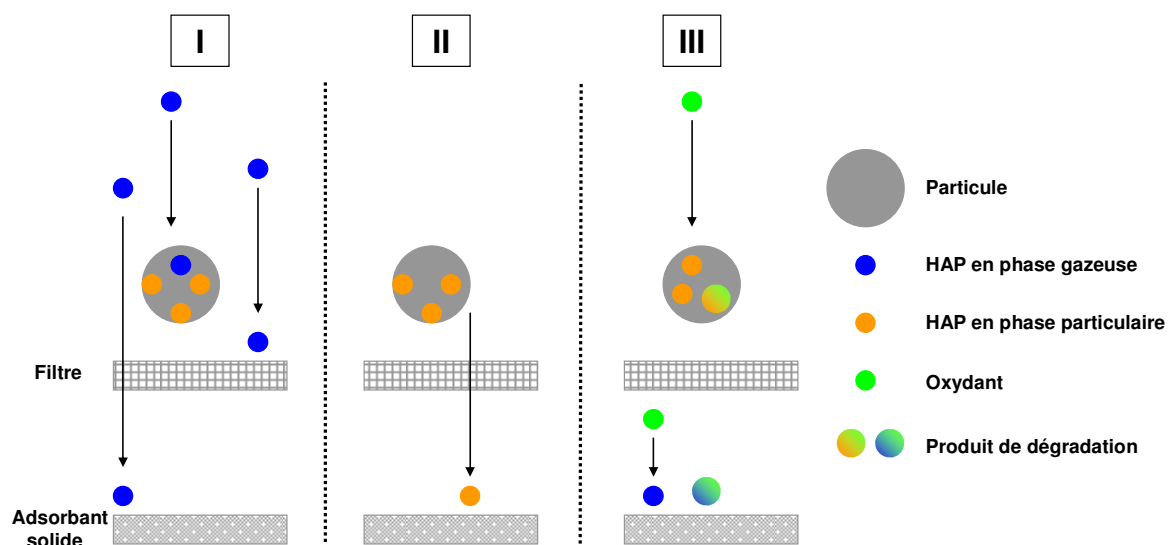


Figure 5 : Schéma des artéfacts de prélèvement lors d'une collecte par filtration (d'après Goriaux, 2006)
 I: artéfact d'adsorption de composés gazeux, II: artéfact de volatilisation de composés associés à la phase particulaire,
 III: artéfact de réactivité

2.2.1 Artéfact de volatilisation

La volatilisation d'un composé organique depuis le filtre peut être déclenchée par une diminution de la concentration atmosphérique de la matière organique en phase gazeuse, par une augmentation de la température durant la collecte ou par une différence de pression entre l'amont et l'aval du filtre (McDow & Huntzicker, 1990 ; Kavouras *et al.*, 1999 ; Tsapakis & Stephanou, 2003). Concernant ce dernier paramètre, on notera que la différence de pression est directement liée au débit de prélèvement, à la porosité et à l'aire du filtre et à la concentration en particules. Pour minimiser ces pertes, Hart & Pankow (1994) proposent de remplacer régulièrement le filtre durant la collecte (toutes les 3 à 6 h). Ainsi les particules seraient uniquement exposées aux conditions de concentration et de température sous lesquelles elles étaient lors de la filtration.

Leotz-Gartziandia *et al.* (2000) ont observé l'importance de la température sur la partition gaz/particules de quelques composés organiques semi-volatils : par exemple, une différence de 10°C provoque une perte par volatilisation de 60% de l'alcane C₂₄ préalablement chargé sur un filtre en fibres de quartz.

2.2.2 Artéfact d'adsorption

Le deuxième artéfact est inévitable puisque lors du passage du flux d'air au travers du filtre, les composés en équilibre entre les phases gazeuse et particulaire entrent en contact avec la surface du filtre qui représente alors un support d'adsorption supplémentaire pour la phase gazeuse. Les composés gazeux vont s'adsorber sur cette nouvelle surface tant que l'équilibre gaz/particule n'est pas atteint. Ainsi, McDow & Huntzicker (1990) ont montré dans des conditions d'échantillonnage normales l'importance de l'adsorption de la phase gazeuse (>20%) sur la mesure du carbone organique sur des filtres en fibres de quartz.

2.2.3 Artéfact de réactivité

A la surface des filtres, on n'évite pas les réactions hétérogènes qui peuvent avoir lieu entre la matière collectée et différentes espèces gazeuses passant à travers le filtre lors du prélèvement. La composition chimique peut donc se modifier sensiblement au cours de l'échantillonnage et la spéciation de la matière organique particulaire en est affectée. Ainsi les HAP particulaires se transforment sur le filtre, en dérivés nitrés, par action de NO_x catalysée par le filtre (Brorström *et al.*, 1983). L'addition de NO₂ (< 1 ppm) ou de O₃ (< 200 ppb) dans l'air échantillonné (entre 0 et 5°C) par un préleveur grand volume réduit les concentrations en benzo[a]pyrène et benzo[a]anthracène de quelques % jusqu'à 38% (Brorström *et al.*, 1983).

2.2.4 Paramètres influents et importance des artéfacts

La distribution des composés organiques semi-volatils entre la phase gazeuse et la phase particulaire peut avoir lieu par nucléation, adsorption à la surface de particules pré-existantes, absorption dans une phase organique particulaire ou dissolution dans des particules aqueuses. Lors de la collecte, l'équilibre d'un composé présent dans la phase gazeuse avec la phase solide du filtre dépend de plusieurs paramètres dont :

- la température atmosphérique ;
- le débit (et donc la durée et le volume) de prélèvement ;
- la surface spécifique et la nature du filtre. Kirchstetter *et al.* (2001) mentionnent par exemple que les propriétés d'adsorption des filtres en fibres de quartz pouvaient varier d'un lot à l'autre ;

- la pression de vapeur du composé, et donc sa nature ;
- la présence de compétiteurs dans la phase gazeuse (par exemple, vapeur d'eau) pour l'accès aux sites d'adsorption.

Selon Turpin *et al.* (1994), les erreurs relatives liées aux artéfacts lors des mesures de carbone organique particulaire peuvent varier entre -80% (volatilisation) et +50% (adsorption des espèces gazeuses sur le filtre). De même Chow *et al.* (1996) et Kim *et al.* (2001) ont estimé respectivement à plus de 70% et 30% la contribution de l'adsorption gazeuse sur un filtre de quartz. Cependant, Subramanian *et al.*, (2004), Arhami *et al.*, (2006) et Modey *et al.*, (2001) présentent des erreurs sur la détermination du carbone organique particulaire sur filtre de quartz équipé d'un dénudeur inférieures à 10% pour les phénomènes de volatilisation. Ces différences de résultats sont représentatives des différents sites et conditions de prélèvement. Fan *et al.* (2004) ont mesuré un artéfact net sur un filtre en fibres de quartz de +37% durant le jour et +18% durant la nuit. En ce qui concerne l'amplitude des artéfacts, Turpin *et al.* (1994) concluent que l'adsorption de vapeurs organiques par les filtres en quartz représente l'artéfact dominant, alors que Eatough *et al.* (1993), Hart & Pankow (1990), Tang *et al.* (1994) estiment au contraire que la désorption de gaz organiques depuis les particules collectées est l'artéfact dominant.

L'importance relative de chaque type d'artéfacts dépend de plusieurs facteurs :

- la méthode d'échantillonnage peut perturber l'équilibre gaz/particules causant un transfert de masse entre les deux phases durant l'échantillonnage ;
- les conditions gouvernant l'équilibre gaz/particules peuvent évoluer durant l'échantillonnage (température, humidité) ;
- la matière collectée peut réagir durant l'échantillonnage avec des composés de la phase gazeuse.

Le transfert de masse vers la particule se déroule lors de l'adsorption ou de l'absorption ; le transfert de masse à partir de la particule se déroule lors de la volatilisation. A l'équilibre, ces vitesses de transfert sont égales et la distribution de masse entre les deux phases peut être décrite *via* le coefficient de partition gaz/particules, K_p :

$$K_p = \frac{F/TSP}{A}$$

où F et A sont respectivement les concentrations dans la phase particulaire et dans la phase gazeuse (ng m^{-3}) et TSP est la quantité totale de matière en suspension ($\mu\text{g m}^{-3}$) (supposée être proportionnelle à la surface d'adsorption).

2.3 Moyens d'étude des artéfacts

La détermination de ces artéfacts peut se faire en laboratoire à l'aide de chambres de simulation atmosphérique ou de réacteurs à écoulement. On peut y étudier l'influence des conditions environnementales (température, humidité relative et concentration(s) de la phase gazeuse et/ou particulaire) et des conditions d'échantillonnage (débit et durée de contact entre les particules et la phase gazeuse) sur les teneurs mesurées en contrôlant les différents paramètres. Ces travaux mettent généralement en œuvre des particules modèles ou des systèmes simplifiés de génération de particules. De cette manière les processus d'adsorption/désorption de HAP ainsi que les cinétiques de réactions hétérogènes avec différents polluants (NO_2 , O_3 et radicaux OH) peuvent être étudiés avec des particules modèles bien caractérisées : silice (Alebić-Juretić *et al.*, 1990 ; Perraudin *et al.*, 2005a, 2007a, 2007b ; Miet *et al.*, 2009a, 2009b), graphite (Estève *et al.*, 2004 ; Perraudin *et al.*, 2007b), Pyrex (Kwamena *et al.*, 2006), aérosols organiques et salins (Kwamena *et al.*, 2004, 2006) ou substrat aqueux (Kahan *et al.*, 2006). Des études ont aussi porté sur les suies de combustion de bois ou de Diesel (Wu *et al.*, 1984 ; Kamens *et al.*, 1985, 1990 ; Fan *et al.*, 1995 ; Pöschl *et al.*, 2001 ; Lelièvre *et al.*, 2004 ; Estève *et al.*, 2006). Les HAP particulaires peuvent aussi être étudiés en étant préalablement chargés sur des filtres (Peters & Seifert, 1980 ; Coutant *et al.*, 1988 ; Eliason *et al.*, 2004 ; Esteve *et al.*, 2004, 2006 ; Perraudin *et al.*, 2005a) ou sur des tubes en Pyrex (Esteve *et al.*, 2003 ; Kwamena *et al.*, 2006) par évaporation. La distribution gaz/particules de HAP et les artéfacts de réactivité avec l'ozone ont également été étudiés à travers un tube dénudeur équipé d'un banc à perméation capable de générer un flux contrôlé de HAP gazeux (Temime-Roussel, 2002 ; Goriaux, 2006). Par ailleurs, Aghnatiou (2008) a étudié au sein d'un réacteur à écoulement la réactivité entre NO_2 et des particules minérales atmosphériques : NaCl qui est un constituant majeur des sels marins et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, particules secondaires issues essentiellement des émissions anthropiques de SO_2 .

D'autres études s'appuient sur des mesures de terrain avec prélèvement de particules réelles soumises à des conditions environnementales non contrôlées. Ainsi MacDow & Huntzicker (1990) et Turpin *et al.* (1994, 2000) ont mis en évidence la diminution de la quantité de carbone organique mesuré sur un filtre quand la vitesse de l'air échantillonné (FV pour *Face Velocity*) augmente. Lors de mesures estivales en Californie, par exemple, la quantité de carbone organique

mesurée sur un filtre quartz simple diminue de 22% quand la FV passe de 20 cm s⁻¹ à 40 cm s⁻¹ (Turpin *et al.*, 2000). Viana *et al.* (2007) ont échantillonné des aérosols carbonés dans trois villes européennes (Amsterdam, Barcelone et Gand) représentatives des environnements urbains de l'Europe du sud et de l'ouest. A l'aide de l'utilisation de filtres mis en série et de dénudeurs, ils ont pu évaluer l'incidence et l'intensité des artéfacts de prélèvement en fonction du lieu et de la saison. Selon cette étude, les artéfacts sont globalement positifs et varient de 5 à 7% de la concentration en carbone organique à Gand, de 5 à 12% à Amsterdam et jusqu'à 11-16% à Barcelone. Cet artéfact positif d'adsorption semble être plus important dans le sud que dans l'ouest de l'Europe à cause de températures ambiantes plus élevées. L'utilisation de dénudeurs limite ou permet une correction des artéfacts (Subramanian *et al.*, 2004 ; Temime-Roussel *et al.*, 2004a, 2004b ; Goriaux, 2006 ; Liu *et al.*, 2006).

Plusieurs auteurs ont tenté de quantifier l'importance de l'adsorption grâce au système proposé par McDow & Huntziger (1990) et Turpin *et al.*, (1994) et schématisé par la Figure 6. On prélève les particules sur deux voies en parallèle (montage Q + TQ). D'un côté, le filtre en fibres de quartz, de l'autre un filtre de quartz précédé d'un filtre en Téflon. Le filtre en Téflon placé en amont du filtre quartz est sensé ne pas adsorber les gaz organiques et ne retenir donc que la phase particulaire (Mader & Pankow, 2000, 2001a, 2001b). Le filtre quartz placé derrière le filtre Téflon est donc supposé n'adsorber que les vapeurs organiques participant à l'artéfact positif et permet donc de mesurer celui-ci. On soustrait ensuite cette valeur à la quantité totale mesurée sur le filtre solitaire pour corriger de l'artéfact positif.

Une autre variante de ce système consiste à faire passer le flux d'air à travers deux filtres quartz mis en série (Montage QQ).

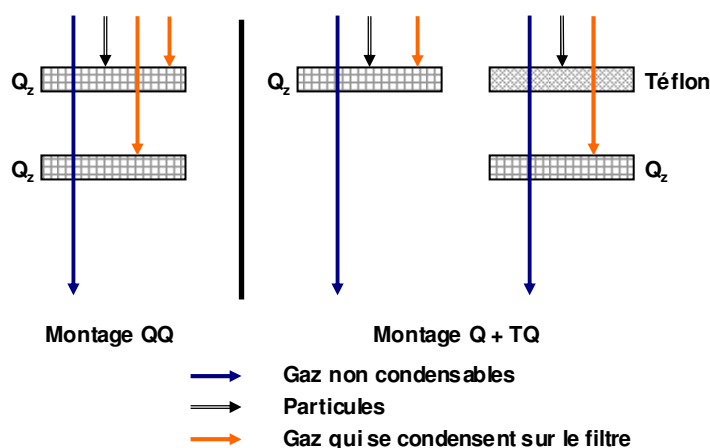


Figure 6 : Principe de prélèvement de la matière organique pour réduire l'artéfact d'adsorption (McDow & Huntziger, 1990 ; Turpin *et al.*, 1994)

La mise en série de deux filtres se base sur deux hypothèses :

- les gaz adsorbés sont les mêmes et dans les mêmes conditions sur les deux filtres (filtre quartz derrière le filtre Téflon et filtre quartz seul) ;
- la perte par volatilisation (artéfact négatif) sur le filtre Téflon est négligeable devant l'artéfact positif d'adsorption.

Les mécanismes de volatilisation et d'adsorption étant intimement liés, il est extrêmement difficile de construire un dispositif capable d'estimer l'ampleur relative de ces deux types d'artéfacts (Mader *et al.*, 2003 ; Volckens & Leith, 2003a). En effet, même si les deux principes de prélèvement décrits précédemment (Figure 6) permettent d'estimer l'artéfact d'adsorption des composés gazeux sur le filtre, on ne sait pas dans quelle mesure ils sont exacts et de toute manière, ils ne résolvent que partiellement les difficultés rencontrées lors des prélèvements simultanés des phases gazeuse et particulaire, puisqu'ils ne tiennent pas compte de l'artéfact de volatilisation de la matière organique particulaire. Sachant que les filtres en fibres de quartz sont prescrits par l'Union Européenne pour évaluer la conformité de collecte des particules, ces résultats inconfortables appellent à mener des recherches supplémentaires.

En conclusion, de nombreuses difficultés sont liées à l'échantillonnage et à la mesure de la matière organique particulaire :

- elle est émise dans une matrice très complexe, ce qui engendre des difficultés analytiques ;
- la plupart des techniques d'échantillonnage de la matière organique particulaire utilisent des filtres qui ne sont pas forcément appropriés pour les espèces semi-volatiles et font l'objet d'artéfacts ;
- l'importance de ces artéfacts est soumise à la nature des composés visés, aux conditions météorologiques rencontrées, et à la concentration en espèces réactives de la phase gazeuse.

3 Familles chimiques étudiées

Dans le cadre de cette thèse, nous étudions plusieurs familles de composés organiques présents dans la phase particulaire : les acides mono- et dicarboxyliques, les HAP, et leurs dérivés nitrés et oxygénés, pour lesquelles des procédures analytiques ont été développées afin de les quantifier dans les particules fines de l'atmosphère. Cette partie présente donc pour chaque famille leurs sources atmosphériques et les méthodes d'analyse recensées dans la littérature. De plus, les HAP ayant fait l'objet d'une étude des artéfacts de désorption et de réactivité lors de leur échantillonnage par filtration, un paragraphe spécifique s'attache à rappeler l'état de l'art à ce sujet.

3.1 Les acides carboxyliques

Les acides monocarboxyliques (MCA) et dicarboxyliques (DCA) représentent un groupe important de composés organiques identifiés dans la matière organique particulaire présente dans l'atmosphère (Rogge *et al.*, 1993e ; Jacobson *et al.*, 2000 ; Limbeck *et al.*, 2001 ; Pól *et al.*, 2006). Ils ont de plus reçu beaucoup d'attention ces dernières années à cause de leur rôle potentiel dans le changement climatique. Avec leur faible pression de vapeur et leur grande solubilité dans l'eau, ils ont en effet le potentiel de modifier les propriétés hygroscopiques des particules atmosphériques ainsi que leur taille et influenceraient les cycles nuageux d'évaporation/condensation (Saxena *et al.*, 1995 ; Jacobson *et al.*, 2000 ; Kerminen, 2001). Etant présents de manière abondante à l'état naturel (ce sont des acides gras), les acides carboxyliques ne présentent aucune toxicité envers l'environnement et la santé humaine.

3.1.1 Sources des acides carboxyliques dans l'atmosphère

Les acides carboxyliques possèdent différentes sources possibles incluant les émissions primaires anthropiques et biogéniques, et les émissions secondaires que sont l'oxydation photochimique homogène induite par des polluants organiques d'origines anthropique et biogénique et la formation hétérogène (Chebbi & Carlier, 1996).

Les MCA et DCA peuvent être émis directement dans l'atmosphère à partir de sources telles que la combustion de la biomasse ou de produits fossiles, les gaz d'échappement de véhicules, la fumée de cigarette, la cuisson de viande, etc. (Simoneit, 1986 ; Schauer *et al.*, 2001, 2002a ; Wang *et al.*, 2002). Le milieu marin et plus précisément le plancton représente aussi une source primaire biogénique importante de ces composés qui vont être émis dans l'air ambiant avec les sels marins (Mochida *et al.*, 2002, 2007). Ces composés identifiés en phase particulaire ont généralement un

nombre d'atomes de carbone compris entre 8 et 32 pour les MCA et 2 et 12 pour les DCA. Ce sont des composés ubiquistes généralement non spécifiques d'une source, même si on peut *a contrario* définir des sources émettrices de tel ou tel acide. Par exemple, l'acide malonique (DCA-C₃) est émis à partir de la combustion du bois de pin et l'acide succinique (DCA-C₄) à partir de la combustion du bois de chêne (Rogge *et al.*, 1998).

Concernant la voie de formation par oxydation homogène (Chebbi & Carlier, 1996 ; Kawamura *et al.*, 1996a ; Limbeck & Puxbaum, 1999 ; Yao *et al.*, 2004) , les hydrocarbures et leurs dérivés sont les principaux précurseurs des acides carboxyliques dans l'atmosphère en phase gazeuse. L'oxydation de ces composés organiques présents en phase gazeuse, dont le nombre de liaisons alkylées va diminuer et le nombre de liaisons carbonylées va augmenter, produit des composés possédant de faibles pressions de vapeur susceptibles de se condenser ensuite à la surface des particules. Ainsi, l'acide azélaïque (DCA-C₉) provient probablement d'acides alcénoïques à plus longue chaîne, puisque les doubles liaisons de ces derniers sont facilement attaquables par des oxydants atmosphériques tels que l'ozone pour former des acides oxo- et dicarboxyliques (Matsunaga *et al.*, 1999). De même, l'acide *cis*-9-octadécénoïque (acide oléique), après émission dans l'atmosphère à travers les opérations de cuisine est partiellement oxydé en DCA-C₉ en présence d'oxydants atmosphériques. L'acide sébacique (DCA-C₁₀) peut quant à lui résulter de l'ozonolyse de cycloalcènes.

Les émissions anthropiques sont les principales sources de ces composés dans les milieux urbains et industrialisés. La production d'acides carboxyliques est importante en milieu urbain du fait de la conversion gaz/particules des composés organiques volatils et des réactions hétérogènes à la surface des aérosols. Ray & McDow (2005) et Ho *et al.* (2006) ont ainsi montré une relation linéaire modérément forte ($R^2 = 0,73$ et $0,94$ respectivement) entre les pics d'ozone et la concentration en acides dicarboxyliques.

Finalement, les nuages pourraient être aussi à l'origine de la formation d'acides carboxyliques dans la phase particulaire (Blando & Turpin, 2000 ; Yao *et al.*, 2002) suite à l'incorporation de composés organiques volatils gazeux hydrosolubles qui s'oxyderaient en composés oxygénés moins volatils tels les acides carboxyliques. Ceux-ci pourraient subsister en phase condensée après évaporation de la gouttelette.

3.1.2 Analyse des acides carboxyliques

Les acides carboxyliques sont très solubles dans l'eau et sont donc des constituants de la fraction soluble de la matière organique particulaire. Leur extraction est donc simplifiée par rapport à d'autres espèces organiques, et plusieurs méthodes d'analyse permettent de séparer et quantifier ces espèces dans des échantillons atmosphériques.

Généralement, les composés oxygénés sont extraits de leur substrat de filtration avec de l'eau qui doit être ensuite évaporée si une étape de dérivation de la fonction acide est nécessaire (l'eau facilitant la réaction inverse de la dérivation). Cependant, cette étape demande du temps et provoque des pertes par volatilisation des composés les plus petits et les plus volatils. L'utilisation de l'eau limite aussi la mesure des espèces à celles qui sont solubles dans ce solvant, ce qui n'est pas le cas des composés oxygénés plus lourds (acides dicarboxyliques $> C_{10}$ et acides carboxyliques à longue chaîne). D'autres méthodes d'extraction peuvent également être utilisées afin d'isoler la matière organique particulaire de la majorité des ions inorganiques ; Varga *et al.* (2001) ont ainsi développé une procédure d'extraction et de purification utilisant la SPE (*Solid Phase Extraction*).

La forte polarité de ces composés associée à la complexité de la matière organique des particules atmosphériques rend très difficile leur analyse directe en chromatographie gazeuse (GC) couplée à la détection par ionisation de flamme (FID) ou la spectrométrie de masse (MS). Le détecteur à ionisation de flamme est un détecteur universel très utilisé pour les composés organiques. Toutefois sa sensibilité est parfois insuffisante pour l'analyse de composés traces et il ne permet pas l'identification absolue des composés puisque les pics chromatographiques sont identifiés à partir de leurs temps de rétention qui peuvent être insuffisants pour identifier sans ambiguïté les espèces présentes.

Un moyen de cibler l'analyse de ces espèces et d'améliorer leur séparation est de dériver les fonctions acides par des groupements de masse moléculaire élevée, même si l'étape de dérivation peut affecter la répétabilité des analyses, et que des résidus issus des réactifs de dérivation peuvent interférer et compliquer l'identification des composés inconnus. Les acides sont généralement convertis en méthyl-esters par action soit du diazométhane (CH_2N_2) (Rogge *et al.* 1993e ; Yue & Fraser, 2004 ; Ray & McDow, 2005), soit du BF_3 en présence de méthanol (Limbeck & Puxbaum, 1999 ; Harrad *et al.*, 2003 ; Huang *et al.*, 2006), butanol (Kawamura *et al.*, 1996a ; Tran *et al.*, 2000 ; Narukawa *et al.*, 2002 ; Wang *et al.*, 2002 ; Li & Yu, 2005 ; Ho *et al.*, 2006) ou propanol (Limbeck

et al., 2001, 2005). Une autre alternative consiste à former des dérivés triméthylsilyles (TMS) par réaction avec le Bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA) (Yue & Fraser, 2004) (Figure 7).

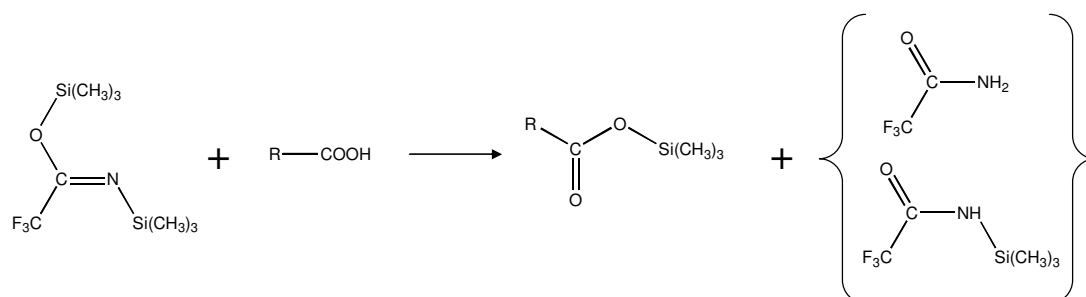


Figure 7 : Réaction de dérivation par réaction entre un groupement carboxyle et le BSTFA

Cheng *et al.*, (2005) ont cependant développé une méthode analytique sans dérivation pour l'analyse d'acides organiques (C₆-C₂₀) grâce à l'utilisation d'une colonne capillaire polaire.

Une autre alternative possible pour l'analyse de ces acides dicarboxyliques est la chromatographie ionique qui repose sur la séparation des différentes espèces ioniques en solution aqueuse sur une résine échangeuse d'ions, suivie d'une quantification par détection conductimétrique de ces espèces (Kerminen *et al.*, 1999 ; Röhl & Lammel, 2002 ; Yao *et al.*, 2002 ; Raman & Hopke, 2006 ; Hsieh *et al.*, 2007).

Récemment, la chromatographie liquide (LC) couplée à la spectrométrie de masse (MS) a gagné en intérêt dans l'analyse de composés non volatiles et thermodégradables. Elle peut être adaptée à l'analyse des acides carboxyliques avec l'utilisation de spectromètres de masse par piégeage d'ions (Glasius *et al.*, 1999) ou à temps de vol (Antilla *et al.*, 2005 ; Pól *et al.*, 2006).

3.2 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Les HAP sont des molécules formées de plusieurs noyaux benzéniques condensés, contenant uniquement des atomes de carbone et d'hydrogène. Ils sont parmi les composés les plus cancérigènes et/ou mutagènes (bien que non mutagènes en eux-mêmes mais le devenant chez l'organisme qui les a absorbés par suite d'une oxydation enzymatique), rencontrés en pollution urbaine et aussi bien présents à l'extérieur qu'à l'intérieur des habitations. L'IARC (*International Agency for Research on Cancer*) fournit des données relatives à leur toxicité (Annexe 1). Ils constituent dans l'environnement une classe de composés organiques particulière, qui regroupe plusieurs centaines de composés dont les volatilités et les réactivités sont très variées et qui par ailleurs ont fait l'objet de très nombreuses campagnes de prélèvement. Face à cette multitude de

composés, les scientifiques se sont focalisés sur 16 HAP (visés par l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (US EPA)) dont les effets nocifs sont mieux connus ou qui sont retrouvés le plus souvent dans les situations de pollution (Figure 8).

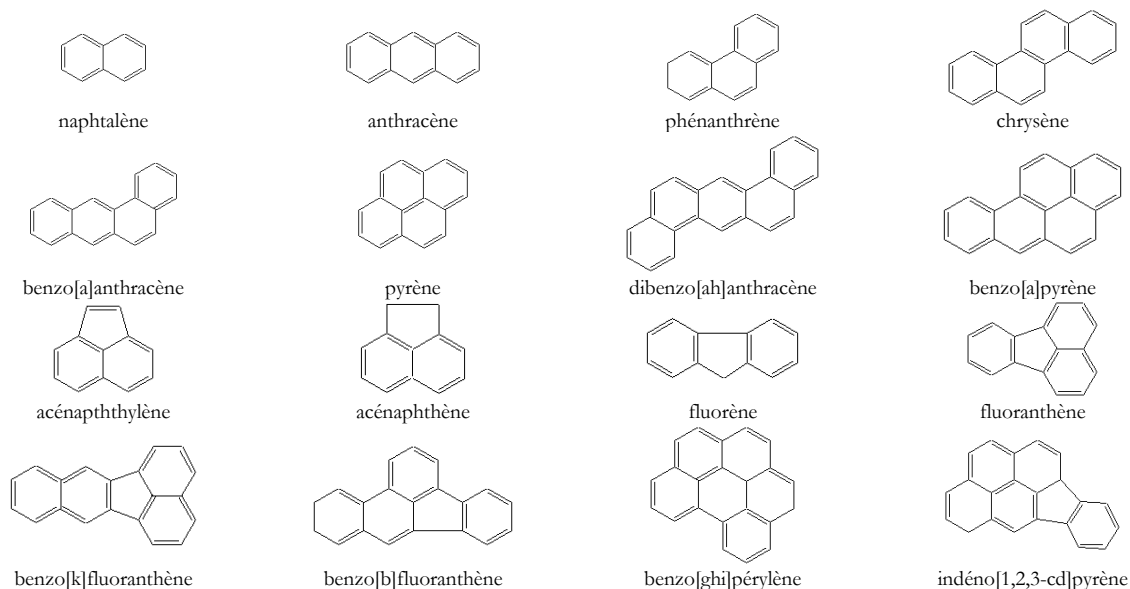


Figure 8 : Structures des 16 HAP inclus dans la liste des polluants prioritaires pour l'US EPA

3.2.1 Sources des HAP dans l'atmosphère

Les HAP sont émis dans l'atmosphère principalement lors des processus de pyrolyse et en particulier lors de la combustion incomplète de matière organique. Bien qu'ils soient émis lors de nombreux processus naturels tels que les éruptions volcaniques, les feux de forêts (Freeman & Cattell, 1990), ou les fuites ou suintements de réservoirs naturels de pétrole, l'activité anthropique (émissions industrielles, domestiques, automobiles, incendies forestiers, vidanges et déversement de produits pétroliers dans l'océan) est considérée comme la source majoritaire d'introduction des HAP dans l'atmosphère (Caricchia *et al.*, 1999 ; Kavouras *et al.*, 1999 ; Hailwood *et al.*, 2001 ; Abas *et al.*, 2004 ; Rehwagen *et al.*, 2005 ; Fang *et al.*, 2006 ; Omar *et al.*, 2006 ; Sharma *et al.*, 2007).

Les sources industrielles sont très nombreuses (Hailwood *et al.*, 2001). Parmi les plus importantes figurent la production d'aluminium, de coke, l'incinération des déchets, la production de ciment, les activités industrielles pétrochimiques, les activités industrielles basées sur l'emploi de bitume et d'asphalte, la fabrication de pneus, la production d'énergie et de chaleur. En général, ces sources industrielles sont relativement bien documentées et de plus en plus réglementées à l'échelle européenne (Directive 96/61/EC-IPPC). Les émissions de HAP issus de ces sources industrielles ont tendance à diminuer.

Les sources domestiques de HAP qui peuvent influencer la qualité de l'air ambiant sont principalement le chauffage et la cuisine. Elles sont nombreuses et très répandues géographiquement. Selon la nature du combustible (bois, fuel, charbon, ...), l'efficacité du système utilisé, le climat régional, les habitudes locales et la saison, l'apport de HAP dans l'atmosphère varie fortement.

Le transport est également une source importante d'introduction des HAP dans l'atmosphère, notamment en milieu urbain. Il inclut tous les véhicules à moteur à combustion (automobiles, aériens, ferroviaires et par voie d'eau). Ainsi dans les zones urbaines où le trafic automobile est dense avec des véhicules parcourant souvent de courtes distances, les émissions de HAP sont favorisées. Les quantités de HAP émis par les moteurs varient selon la température du moteur, le combustible utilisé, le rapport air/combustible, la façon de conduire et la vitesse. L'utilisation de pots catalytiques permet de réduire l'émission de HAP, l'effet étant plus marqué pour les véhicules essence que pour les véhicules Diesel. Des études ont ainsi montré une réduction entre 80 et 90% (94% pour le benzo[a]pyrène) des HAP étudiés (Hailwood *et al.*, 2001). La présence préalable de HAP dans les carburants est également source de HAP dans les émissions. Peu d'études sont disponibles sur la contribution des avions, bateaux, trains et appareils domestiques (jardins, agriculture) dans l'émission de HAP. En plus des émissions basées sur la combustion, l'usure des pneus, des revêtements routiers et des freins participe aussi à l'émission atmosphérique de HAP. L'ampleur de ces émissions est cependant difficile à quantifier.

L'agriculture, et plus particulièrement les activités d'écobuage, brûlis et défrichage par le feu impliquent la combustion de matière organique dans des conditions non-optimales d'oxygénation, ayant pour conséquence l'émission de HAP. Dans certains pays, une réglementation est en place vis à vis de ces activités mais ce n'est pas le cas pour l'ensemble de l'Europe. L'ampleur des émissions de HAP liées aux sources agricoles est également difficile à quantifier. Néanmoins, elles contribuent significativement à l'émission de HAP à des niveaux de concentrations localement élevées.

En milieux urbain et péri-urbain, les principales sources de HAP sont les émissions véhiculaires et le chauffage domestique, source dont la contribution augmente significativement l'hiver (Carrichia *et al.*, 1999 ; Panther *et al.*, 1999 ; Schnelle-Kreis *et al.*, 2001 ; Lim *et al.*, 2005).

Le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution atmosphérique) publie chaque année un inventaire des émissions de HAP dans l'air en France métropolitaine. La Figure 9 présente les valeurs pour différentes sources de HAP de 1990 à 2008 (CITEPA, 2009). Les émissions de HAP concernent les 4 HAP suivants : benzo[a]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène et indéno[1,2,3-cd]pyrène. Ces 4 HAP sont ceux définis par le protocole

d'Aarhus relatif aux POP (Polluants Organiques Persistants) de 1998 et par le règlement n°850/2004 du Parlement européen et du Conseil du 29 Avril 2004.

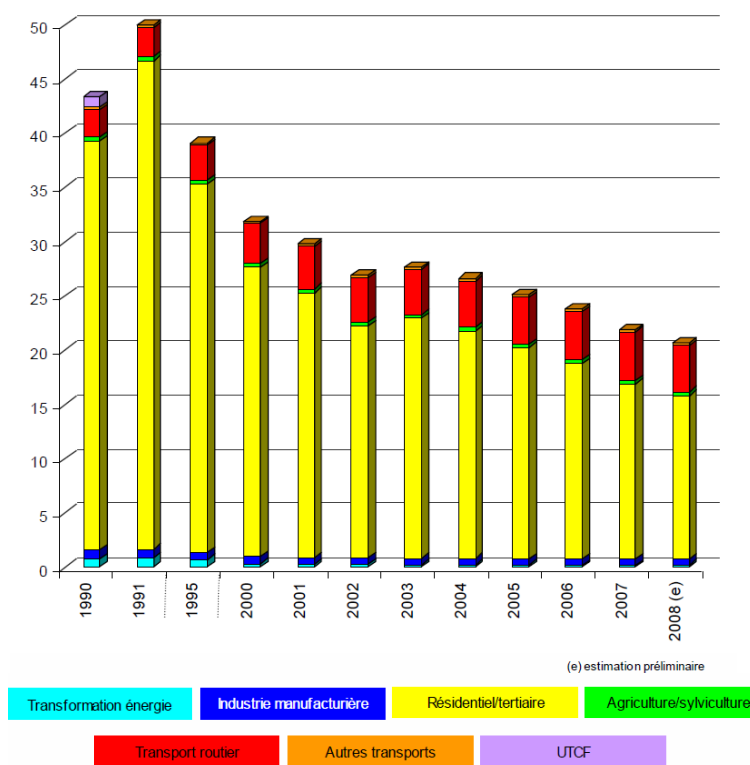


Figure 9 : Emissions atmosphériques de HAP en France métropolitaine en tonnes (CITEPA, mise à jour 18 février 2009)

On constate donc que le résidentiel/tertiaire et le transport routier (en particulier les véhicules Diesel) contribuent de façon importante à l'émission dans l'atmosphère de HAP (respectivement pour 74% et 20%). Les autres secteurs contribuent pour moins de 3% chacun aux émissions. Sur la période 1990 à 2007, les émissions ont diminué de 48% (-20,5 t). Cette baisse est observée dans l'ensemble des secteurs sauf dans le transport routier et devrait se poursuivre dans le futur avec l'amélioration des performances des appareils de combustion de biomasse dans le secteur domestique.

Plus localement, en Nord-Pas-de-Calais, les sources d'émission sont anthropiques : trafic automobile, chauffage domestique et industries. Quelques zones se distinguent avec des émissions plus importantes mais étant donnée l'incertitude liée au calcul d'émissions des HAP, il reste cependant nécessaire de mener des campagnes de mesure dans :

- l'agglomération lilloise : impactée par le trafic automobile et le chauffage urbain ;
- l'agglomération dunkerquoise : dont la source principale est industrielle (pôle sidérurgique) ;
- l'agglomération calaisienne : dont la source principale est l'activité industrielle métallurgique.

3.2.2 Analyse des HAP

Deux difficultés majeures sont associées à l'analyse des HAP provenant d'échantillons atmosphériques :

- ils sont présents à l'état de traces ;
- ils sont inclus dans une matrice atmosphérique complexe, susceptible de gêner leur séparation et leur identification ultérieure.

L'analyse des mélanges de HAP est traditionnellement effectuée par des techniques chromatographiques sensibles et sélectives.

En chromatographie en phase gazeuse, les constructeurs ont développé des colonnes spécifiquement adaptées à la séparation des HAP. L'utilisation de copolymère de phényl-méthylpolysiloxane dont les proportions en phényle varient, permet généralement d'améliorer la séparation des HAP. Mais comparée à la chromatographie en phase liquide, la chromatographie en phase gazeuse présente quelques inconvénients :

- dans le cadre de prélèvements atmosphériques constitués d'un grand nombre de HAP, les composés les plus lourds peuvent être coélus, comme par exemple certains isomères à 4 ou 5 cycles ;
- le phénomène de décrochement de la phase stationnaire (*bleeding*) est un facteur limitatif en terme de sensibilité ;
- enfin, cette méthode de séparation nécessite d'abord la volatilisation des molécules. Cette étape n'est pas adaptée à certains HAP de masses molaires élevées, non volatiles et thermolabiles.

Les principaux détecteurs utilisés pour l'analyse des HAP couplés à la GC sont les détecteurs à ionisation de flamme (Saim *et al.*, 1997 ; Kavouras *et al.*, 1999 ; Hawthorne *et al.*, 2000 ; Sharma *et al.*, 2007) et les spectromètres de masse (Carrichia *et al.*, 1999 ; Didyk *et al.*, 2000 ; Lundstedt *et al.*, 2000 ; Godoi *et al.*, 2004 ; Vardar *et al.*, 2004 ; Lim *et al.*, 2005 ; Ré-Poppi *et al.*, 2005 ; Del Rosaria Sierra *et al.*, 2005 ; Tsapakis & Stephanou, 2005 ; Fang *et al.*, 2006 ; Omar *et al.*, 2006 ; Borràs *et al.*, 2007 ; Bruno *et al.*, 2007 ; Ding *et al.*, 2007 ; Tasdemir & Esen, 2007). Pour le spectromètre de masse, l'ionisation par impact électronique (EI) est couramment utilisée en raison de la stabilité des HAP (Bamford & Baker, 2003 ; Xie *et al.*, 2003 ; Abas *et al.*, 2004 ; Bi *et al.*, 2005 ; Perraudin *et al.*, 2005a). Comparée au FID, cette technique améliore l'identification des molécules par fragmentation et identification des ions fragments formés. L'ensemble de ces ions fragments

constitue un spectre de masse caractéristique de certaines structures moléculaires. L'ionisation chimique négative (NCI) peut également être utilisée. L'Annexe 2 présente les différentes normes européennes et internationales sur les HAP dans l'air ambiant.

Une autre technique particulièrement favorable est la chromatographie liquide haute performance avec l'utilisation de détecteurs UV-Visible et/ou par fluorimétrie. La chromatographie liquide en phase inverse (phase stationnaire de nature apolaire : silice greffée en C₂, C₈ ou C₁₈ et phase mobile constituée d'un solvant polaire tel que l'eau, le méthanol ou l'acétonitrile) est généralement la technique chromatographique la plus utilisée. Il existe actuellement un grand nombre de colonnes dédiées à l'analyse des HAP. Généralement les colonnes polymériques sont préférées aux colonnes monomériques car elles permettent de séparer très efficacement les isomères à 4-5-6 cycles (Peltonen & Kuljukka, 1995) et de réaliser l'analyse de routine des 16 HAP les plus couramment étudiés. Un gradient d'éluion est souvent utilisé avec l'eau et l'acétonitrile afin d'améliorer la sélectivité de la séparation. En HPLC, les détecteurs les plus utilisés pour l'analyse des HAP sont le détecteur à fluorescence (Popp *et al.*, 1997 ; Kiss *et al.*, 1998 ; Lee *et al.*, 1998 ; Panther *et al.*, 1999 ; Leotz-Gartziandia *et al.*, 2000 ; Alexandrou *et al.*, 2001 ; Dimashki *et al.*, 2001 ; Schnelle-Kreis *et al.*, 2001 ; Eiguren-Fernandez & Miguel, 2003 ; Schauer *et al.*, 2003 ; Morville *et al.*, 2004 ; Ohura *et al.*, 2004 ; Rehwagen *et al.*, 2005 ; Ravindra *et al.*, 2006) et le détecteur UV-Visible (Sun *et al.*, 1998 ; Venkataraman *et al.*, 1999 ; Pandit *et al.*, 2002).

3.2.3 Partage entre la phase gazeuse et particulaire dans l'atmosphère

De nombreux travaux ont étudié la partition gaz/particules des HAP pour différents systèmes d'échantillonnage (Coutant *et al.*, 1988 ; Baek *et al.*, 1991a ; Lane & Gundel, 1996 ; Tsapakis & Stephanou, 2003 ; Volkens & Leith, 2003a, 2003b ; Poor *et al.*, 2004 ; Fang *et al.*, 2006 ; Tasdemir & Esen, 2007). Les HAP comme le naphthalène (2 cycles aromatiques) se retrouvent exclusivement en phase gazeuse alors que les HAP plus lourds (5-6 cycles comme le benzo[a]pyrène) sont quasi exclusivement associés à la matière particulaire. Les composés constitués de 3 à 4 cycles tels que l'anthracène ou le pyrène sont semi-volatils et se partagent donc entre les phases gazeuse et particulaire (Godoi *et al.*, 2004 ; Kahan *et al.*, 2006 ; Liu *et al.*, 2006 ; Possanzini *et al.*, 2006). La Figure 10 illustre parfaitement la relation existant entre la pression de vapeur saturante et la partition gaz/particule pour quelques HAP mesurés dans l'atmosphère de Turquie (Tasdemir & Esen, 2007).

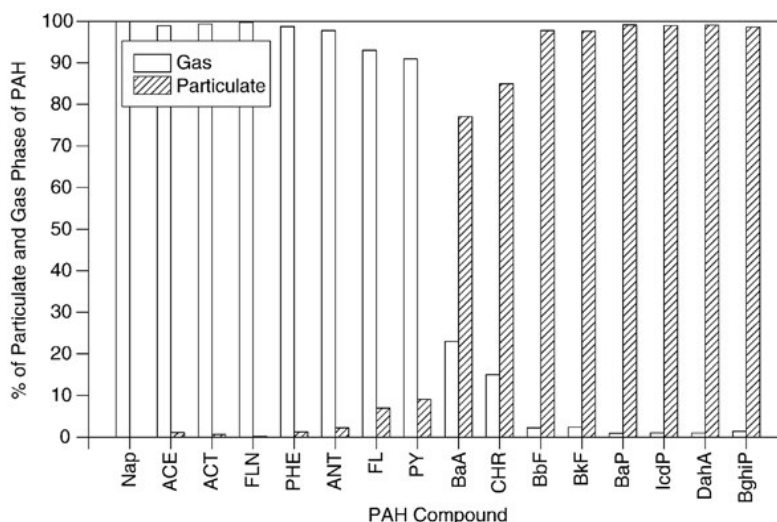


Figure 10 : Partition gaz/particules de quelques HAP dans l'atmosphère de Turquie (Tasdemir & Esen, 2007)

(Nap : naphthalène ; ACE : acénaphthène ; ACT : acénaphthylène ; FLN : fluoranthène ; PHE : phénanthrène ; ANT : anthracène ; FL : fluorène ; PY : pyrène ; BaA : benzo[a]anthracène ; CHR : chrysène ; BbF : benzo[b]fluoranthène ; BkF : benzo[k]fluoranthène ; BaP : benzo[a]pyrène ; IcdP : indéno[1,2,3-cd]pyrène ; DahA : dibenzo[ah]anthracène ; BghiP : benzo[ghi]pérylène)

Des études en chambre de simulation ont montré que le partage des HAP entre la phase gazeuse et la phase particulaire dépend non seulement de la pression de vapeur saturante des molécules, mais également de la température qui influence cet équilibre et de l'humidité relative du milieu ambiant. En effet, la pression de vapeur saturante dépendant de la température, les distributions de HAP entre les deux phases s'en trouvent donc modifiées. Ainsi, plus la température augmente, plus les HAP auront tendance à être préférentiellement en phase gazeuse. Récemment, Offenbergh & Baker (2002) ont également montré que la distribution gaz/particules des HAP dépend de la quantité de matière organique adsorbée sur la particule ainsi que du diamètre aérodynamique équivalent des particules. Dans l'atmosphère, les variations atmosphériques, les variations météorologiques et saisonnières sont donc susceptibles d'influencer cette répartition.

L'Annexe 1 présente quelques propriétés physico-chimiques des 16 HAP prioritaires pour l'EPA présents dans l'atmosphère. A l'exception du naphthalène qui est le plus léger d'entre eux, les HAP ont une solubilité dans l'eau et une pression de vapeur saturante faibles. Parallèlement, leurs coefficients de partage octanol/eau (K_{ow}) sont relativement élevés, témoignant d'un important potentiel d'adsorption sur les matières organiques particulaires en suspension dans l'air ou dans l'eau ainsi que d'un fort potentiel de bioconcentration dans les organismes. Les nombreuses études de distribution granulométrique des HAP atmosphériques confirment la tendance de ces composés à s'associer préférentiellement aux $PM_{2.5}$. En effet, les HAP sont majoritairement (80 à 90% en masse) associés aux particules de diamètre inférieur à $2,5 \mu m$, avec une grande proportion associée aux particules de diamètre inférieur à $0,3 \mu m$ (Baek *et al.*, 1991b ; Kiss *et al.*, 1998 ; Venkataraman *et al.*, 1999 ; Schnelle-Kreis *et al.*, 2001 ; Offenbergh & Baker, 2002).

3.2.4 Réactivité des HAP prélevés par filtration

De nombreuses études expérimentales ont montré que les HAP sont susceptibles de subir des oxydations chimiques ou photochimiques sous des conditions atmosphériques simulées conduisant à la formation d'oxy-, d'hydroxy-, de nitro- et d'hydroxynitro-HAP. Par exemple, le Tableau 3 présente les temps de demi-vie pour le benzo[a]pyrène (BaP) en phase particulaire au contact de O₃, NO₂, N₂O₅ et HNO₃, respectivement (Kamens *et al.*, 1990).

Tableau 3 : Facteurs influençant la dégradation du benzo[a]pyrène associé à l'aérosol de combustion du bois (Kamens *et al.*, 1990)

	ppm	T (°C)	Constantes de vitesse		Temps de demi-vie (h)
			k ^a	J ^b	
N ₂ O ₅	0,008	16	5 × 10 ⁻¹⁸	-	192
HNO ₃	0,025	24	3 × 10 ⁻¹⁹	-	1070
NO ₂	0,2	24	5 × 10 ⁻¹⁹	-	80
O ₃	0,2	6	9 × 10 ⁻¹⁸	-	4,5
hν ^c	-	20		3,9 × 10 ⁻⁴	0,49

a : en cm³ molécule⁻¹ s⁻¹; b : en s⁻¹; c : lumière solaire

La principale cause de dégradation du BaP en phase particulaire apparaît être la réaction de photolyse. Toutefois dans les conditions de prélèvement par filtration, le filtre est protégé des rayonnements et les HAP collectés en phase particulaire ne subiront pas ce type d'artéfact de réactivité. De la même manière, et comme il a déjà été signalé au §1.4.1, les espèces radicalaires n'interagiront pas avec le filtre car éliminées avant. Cependant, de nombreux HAP peuvent également se dégrader par des processus non photochimiques comme des réactions d'évaporation ou d'oxydation avec d'autres polluants gazeux.

Toujours selon Kamens *et al.* (1988), dans des conditions d'humidité et de température modérées, les temps de demi-vie de HAP sous forme particulaire en chambre de simulation atmosphérique sont de l'ordre d'une heure, tandis qu'ils augmentent sous des conditions de faible luminosité, de faible humidité ou de faible température pour atteindre plusieurs jours. La présence de HAP dans les milieux polaires témoigne que ces composés sont tout de même résistants aux différents processus de dégradation pour atteindre ces régions très éloignées des régions sources. De nombreux paramètres influent sur la réactivité des HAP en phase particulaire comme les caractéristiques physico-chimiques de la particule, l'humidité relative, la concentration en HAP et la température.

Bien que l'irradiation semble jouer un rôle majeur dans la dégradation des HAP dans l'atmosphère, la lumière n'est pas nécessairement requise pour la décomposition des HAP. De nombreux HAP peuvent en effet également se dégrader par des processus non photochimiques

comme des réactions d'évaporation ou d'oxydation avec d'autres polluants gazeux. Certains HAP sont susceptibles de se dégrader pendant les étapes d'échantillonnage et de stockage en absence de lumière.

Les réactions chimiques des HAP avec les NO_x sont particulièrement importantes puisque ces composés sont généralement émis en même temps que les HAP des sources de combustion et peuvent entraîner la conversion de HAP en composés plus toxiques tels que les dérivés nitrés. La nitration des HAP associés aux particules par l'air ambiant contenant NO₂/HNO₃ peut se faire lors du transport entre la source de combustion et le récepteur ou pendant le prélèvement de grands volumes d'air à travers un filtre. Les profils des NHAP dans l'air ambiant suggèrent cependant que ce sont les mécanismes de formation initiés par les radicaux en phase gazeuse qui dominant sur les émissions directes aussi bien que sur la nitration hétérogène des particules durant le transport ou la collecte.

Des études ont également montré que les HAP pouvaient facilement réagir avec l'ozone aux concentrations ambiantes. En effet l'ozone est connu pour réagir avec des composés aromatiques tel que le benzo[a]pyrène soit par substitution (attaque d'un atome) ou par ouverture de cycle (attaque d'une double liaison) (Yao *et al.*, 1998). Les réactions chimiques hétérogènes avec l'ozone sont considérées comme un important mécanisme de dégradation des HAP en phase particulaire aussi bien dans l'atmosphère que durant leur collecte (Wilson *et al.*, 1995 ; Helmig, 1997 ; Kahan *et al.*, 2006 ; Liu *et al.*, 2006). Plusieurs travaux rapportent des pertes de plus de 50% pour certains HAP, pouvant atteindre 90% (Peters & Seifert, 1980 ; Coutant *et al.*, 1988 ; Peltonen & Kuljukka, 1995) suite à l'exposition de filtres à l'ozone (pertes par volatilisation pouvant être incluses) et Letzel *et al.* (1999) ont identifié 29 sous-produits issus de l'oxydation par O₃ du benzo[a]pyrène présent sur un filtre en fibres de verre. Les résultats d'expériences menées avec ou sans dénudeur par Schauer *et al.* (2003) prouvent également que la dégradation du benzo[a]pyrène avec l'ozone et l'acide nitrique peut se produire pendant le prélèvement sur filtre et sur les particules (formation de dérivés nitrés et oxygénés).

Les effets de la structure du HAP, de la nature du support solide et de son taux de recouvrement sur la réactivité des HAP particulaires avec l'ozone semblent être de première importance. Ainsi, les particules en graphite stabilisent les HAP les plus réactifs vis à vis de l'ozone (Perraudin *et al.*, 2007a). Mais les données cinétiques sur ces réactions restent parfois contradictoires : Kamens *et al.* (1985) n'ont observé aucune perte significative de HAP lors du passage d'un flux d'O₃ à

travers un filtre contenant des particules de suie de bois. Dans tous les cas, les artéfacts de réactivité dans le cas des HAP sont susceptibles de conduire à une sous-estimation des niveaux de concentrations en HAP dans l'atmosphère.

On peut noter que l'utilisation d'un dénudeur éliminant l'ozone et autres oxydants peut réduire ces artéfacts à condition de travailler à une vitesse d'échantillonnage correcte (Schauer *et al.*, 2003 ; Tsapakis & Stephanou, 2003 ; Liu *et al.*, 2006). Ce sont pour certains d'entre eux des dénudeurs à charbon actif (Schauer *et al.*, 2003) ou spécifiquement conçus pour piéger l'ozone. Dans ce cas ils peuvent être recouverts de MnO_2 (Liu *et al.*, 2006) ou d'une solution de KNO_2 dans un mélange eau/glycérol (Tsapakis & Stephanou, 2003).

La compréhension des artéfacts provenant de réactions chimiques durant la collecte reste néanmoins limitée, notamment parce que la vitesse des processus réactionnels est fortement dépendante des propriétés physico-chimiques de la surface des aérosols associés. La réactivité des HAP adsorbés est aussi probablement influencée par les conditions atmosphériques incluant la température, les concentrations en eau ou en polluants.

Les études existantes se focalisent généralement sur un nombre réduit de HAP tels que le benzo[a]pyrène qui est en voie de réglementation (Pöschl *et al.*, 2001 ; Kwamena *et al.*, 2004). Par ailleurs, elles présentent des concentrations très variables en oxydants (et pas forcément représentatives des concentrations atmosphériques), des substrats de natures différentes (filtres, particules minérales, particules Diesel), et des dispositifs d'étude variés (chambre de simulation, réacteur, impacteur de particules).

En résumé, pour les HAP présents dans l'air ambiant en phase gazeuse, les réactions avec les radicaux OH donnent des temps de demi-vie généralement inférieurs à un jour, limitant leur impact mais produisant des produits de dégradation plus toxiques. Il faut noter que ces produits de dégradation sont, en général, plus polaires que les HAP eux-mêmes et souvent moins volatils et deviennent donc plus facilement associés à la matière particulaire. Par exemple, le 2-nitrofluoranthène est formé dans l'atmosphère à partir de la réaction radicalaire en phase gazeuse du fluoranthène et ce nitro-HAP est retrouvé à travers le monde dans la phase particulaire (Arey *et al.*, 1988).

3.3 Les dérivés nitrés et oxygénés des HAP

Les dérivés nitrés et oxygénés des HAP sont plus particulièrement étudiés en raison de leur pouvoir mutagène direct (Durant *et al.*, 1996 ; Kawanaka *et al.*, 2008). Ainsi les dérivés nitrés peuvent être 100 000 fois plus mutagènes et 10 fois plus cancérigènes que les produits parents (Bamford & Baker, 2003).

3.3.1 Sources des dérivés nitrés et oxygénés des HAP dans l'atmosphère

Les dérivés nitrés des HAP (NHAP) sont essentiellement des produits directs ou indirects d'une combustion incomplète. Ils se forment à partir des HAP correspondants (qui sont généralement adsorbés sur des particules et résultent eux-mêmes d'une combustion incomplète) selon au moins deux processus distincts :

- par nitration au cours de la combustion dans laquelle les HAP sont produits (par exemple dans les gaz d'échappement de véhicules à moteur, notamment à moteur Diesel, mais aussi dans ceux des moteurs à essence et des moteurs d'avion, dans les émissions de diverses industries, lors du chauffage ou de la cuisson des aliments au domicile ou encore lors de la combustion du bois) ;
- dans l'atmosphère, par des réactions en phase gazeuse, avec en journée l'addition de radicaux hydroxyles sur les HAP suivie d'une attaque par le dioxyde d'azote et de la perte d'une molécule d'eau (Figure 11, cas du naphthalène) ; et au cours de la nuit, par addition de radicaux nitrates sur les HAP suivie d'une attaque par le dioxyde d'azote et de l'élimination de l'acide nitrique ou encore, par une interaction hétérogène entre la phase gazeuse et les particules, au cours de laquelle des agents de nitration attaquent les HAP adsorbés sur les particules (Sasaki *et al.*, 1997).

Les produits identifiés incluent des produits primaires avec le cycle aromatique intact comme le 1- et 2-nitronaphtalène et le 1- et 2-naphtol ; des produits issus probablement de réactions secondaires avec le naphtol : 1,4-naphtoquinone et des hydroxynitronaphtalènes et des produits avec le cycle aromatique ouvert comme les dialdéhydes présentés dans la Figure 11a. En présence des radicaux nitrate, les produits identifiés sont le 1- et 2-nitronaphtalène, le 2-naphtol, la 1,4-naphtoquinone, le 2-hydroxy-1-nitronaphtalène et le 1-hydroxy-2-nitronaphtalène. A la différence des réactions avec les radicaux OH, aucun produit avec ouverture de cycle n'est observé (Figure 11b).

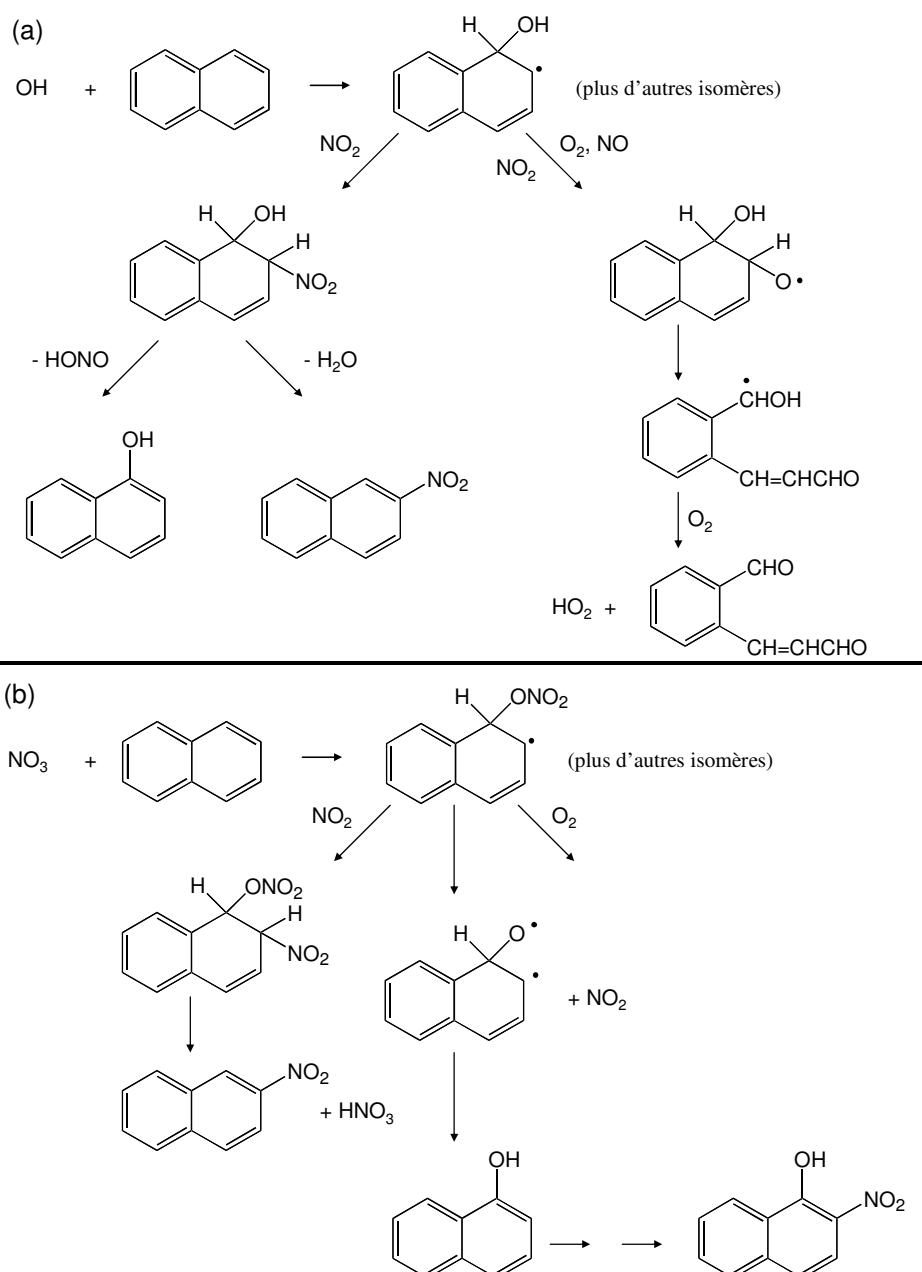


Figure 11 : Chemin réactionnel pour la réaction initiée par les radicaux hydroxyles OH le jour (a) et par NO_3 la nuit (b) sur le naphthalène (Sasaki *et al.*, 1997)

Pour les HAP contenant des cycles aromatiques insaturés tel que l'acénaphthylène, l'addition d'un radical OH sur la double liaison C=C du groupement cyclopenta fusionné reste cependant insignifiante (Reisen & Arey, 2002).

De la même manière que pour les NHAP, les dérivés oxygénés des HAP (OHAP) se forment soit directement lors de combustions (Rogge *et al.*, 1993a, 1997), soit par réactions chimiques (photo-oxydation) induites par des entités oxydantes de l'atmosphère (OH^\bullet , O_3 , etc.) ou encore par photodégradation de leurs HAP parents (Helmig *et al.*, 1992 ; Wang *et al.*, 2007). Kwamena *et al.* (2006) ont ainsi mis en évidence la formation d'antraquinone lors de la réaction hétérogène de

l'anthracène adsorbé sur des tubes Pyrex avec l'ozone. Perraudin *et al.* (2007b) ont aussi identifié la formation de produits d'ozonation de l'anthracène (anthraquinone et anthrone) et du phénanthrène (1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde) adsorbés sur des particules de silice.

3.3.2 Analyse des dérivés nitrés et oxygénés des HAP

Plusieurs méthodes d'analyse et de détection des N- et OHAP ont été publiées, la principale difficulté étant que ces espèces sont présentes à des teneurs encore plus faibles que les HAP parents : les NHAP sont par exemple deux à mille fois moins abondants (c'est-à-dire de l'ordre du pg m^{-3}) (Bamford & Baker, 2003). Une analyse directe des N- et OHAP dans un échantillon environnemental est généralement impossible à cause de la complexité de la matrice qui va entraîner de nombreuses co-élutions. Leur analyse nécessite donc plusieurs étapes de purification et de pré-concentration, lourdes en temps et en coût.

Une technique largement utilisée consiste, après une extraction par solvant (dichlorométhane), en une purification soit par chromatographie en phase liquide sur gel de silice ou d'alumine (Dimashki *et al.*, 2000b ; Marino *et al.*, 2000 ; Pryček *et al.*, 2004 ; Schauer *et al.*, 2004 ; Del Rosaria Sierra, 2006 ; Del Rosaria Sierra & Rosazza, 2006), soit par HPLC (Fan *et al.*, 1995 ; Allen *et al.*, 1997 ; Feilberg *et al.*, 2001 ; Reisen & Arey, 2005) ou encore par SPE (Jinhui & Lee, 2001 ; Bamford & Baker, 2003 ; Bamford *et al.*, 2003 ; Albinet *et al.*, 2006).

La séparation se fait par chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide. De plus, le couplage avec la spectrométrie de masse est un outil puissant pour l'identification de composés individuels. Albinet *et al.* (2006) ont ainsi développé une méthode analytique pour la quantification simultanée de plusieurs N- et OHAP dans des matrices environnementales : les OHAP ainsi identifiés sont des composés de type cétone, quinone, carboxaldéhyde, acide anhydride et hydroxy-HAP. Les limites de la GC sont liées à la faible volatilité et à l'instabilité thermique de certains composés. En effet, certains NHAP peuvent se décomposer non seulement dans l'injecteur mais aussi dans la colonne et à l'interface GC/MS. Ces effets rendent difficiles l'identification et à la quantification des isomères, spécialement aux faibles niveaux de concentrations rencontrés dans les échantillons environnementaux. Cette difficulté peut être surmontée grâce à l'utilisation de la LC qui peut séparer à la fois les molécules petites et volatiles et les molécules plus grosses et instables. De plus, cette technique ne nécessite pas d'étape de dérivation. Dans ce cas, les analyses sont effectuées en mode phase inverse avec des colonnes à base de silice (SiO_2) sur laquelle des chaînes linéaires de 8 ou 18 atomes de carbone (C_8 et C_{18}) sont greffées au niveau des groupements silanols. Ces chaînes alkylées confèrent à la silice un caractère très apolaire. Les phases mobiles sont constituées d'un mélange acétonitrile ou

méthanol avec de l'eau ou une solution tampon. Les quelques références faisant appel à la LC/MS semblent prometteuses pour l'analyse des N- et OHAP présents dans la matière organique particulaire (Koeber *et al.*, 1999 ; Schauer *et al.*, 2004 ; Lintelmann *et al.*, 2006 ; Delhomme *et al.*, 2008).

**PARTIE 2 : METHODOLOGIE
EXPERIMENTALE**

Deux difficultés majeures sont associées à l'analyse de composés organiques provenant d'échantillons atmosphériques :

- ils sont présents à l'état de traces ;
- ils sont inclus dans une matrice atmosphérique complexe, susceptible de gêner leur séparation et leur identification ultérieure.

La quantification des composés organiques présents sous forme particulaire dans les aérosols organiques de l'atmosphère nécessite donc des méthodes d'analyse particulièrement sensibles et sélectives. La partie qui suit décrit les différentes techniques expérimentales utilisées dans ces travaux, de la préparation de l'échantillon à son analyse proprement dite.

Le protocole analytique comprend 4 étapes principales :

- le prélèvement des échantillons ;
- l'extraction ;
- la concentration ;
- l'analyse.

A l'image de l'analyse de la plupart des espèces chimiques présentes dans l'environnement, l'analyse de la MOP est très complexe et compte tenu des très faibles concentrations des composés étudiés dans l'atmosphère, il est nécessaire d'apporter le plus grand soin aux différentes manipulations au cours du protocole. Dans un premier temps, l'étape d'analyse (séparation chromatographique et détection) a été optimisée afin d'obtenir les meilleures limites de détection. Les étapes pré-analytiques (extraction et concentration) que subit l'échantillon peuvent être à l'origine de pertes de composés organiques. Ces pertes peuvent être induites par volatilisation, dégradation, et par récupération incomplète de l'échantillon. Chacune des étapes pré-analytiques a donc fait l'objet d'une évaluation notamment à l'aide de plans d'expériences, pour quantifier leur rendement de récupération et corriger les données mesurées.

Par ailleurs, dans l'objectif d'évaluer les artéfacts de réactivité et de volatilisation que peut subir la MOP lors de son prélèvement par filtration, les particules en suspension dans l'air, prélevées sur filtres, ont pu être vieilles dans des conditions contrôlées au sein d'un dispositif expérimental mis en place au laboratoire. Une partie sera donc consacrée à la description de ce dispositif et à la stratégie expérimentale utilisée.

1 Le prélèvement des échantillons

Pour répondre à nos exigences en termes de prélèvement, (notamment la possibilité de disposer d'une série de filtres prélevés simultanément) nous avons opté pour un préleveur séquentiel à bas débit, le Partisol Spéciation 2300 (Rupprecht & Patashnick Co., Inc) (Figure 12). Ce préleveur permet un échantillonnage séquentiel sur 3×4 voies. On peut ainsi obtenir jusqu'à 12 filtres chargés en particules sur la même période dont il faudra vérifier la bonne homogénéité et qui nous serviront notamment pour l'étude de vieillissement des HAP en milieu contrôlé. Le préleveur est également pourvu de capteurs de température, de pression atmosphérique et de débit de pompage dont les informations sont enregistrées en continu. Chaque voie du préleveur est munie de cartouches de spéciation ChemComb (Rupprecht & Patashnick Co., Inc) composées dans leur configuration la plus simple d'un impacteur travaillant à un débit de 10 L min^{-1} et d'un filtre de collecte. Les filtres utilisés sont des filtres en fibres de quartz (Pallflex TISSUQUARTZ 2500QAT-UP) permettant de récupérer les particules $\text{PM}_{2.5}$ du volume d'air échantillonné. La durée d'échantillonnage est de 24 h, soit $14,4 \text{ m}^3$ d'air. Les échantillons ont été collectés en été et en hiver sur le site de l'Ecole des Mines à Douai dont la typologie est celle d'un site de fond urbain. Le préleveur était placé à proximité d'un parking de l'école.



Figure 12 : Préleveur Partisol 2300 et cartouche de prélèvement ChemComb

Le processus de fabrication des filtres entraîne une contamination par des composés organiques et nécessite une procédure de nettoyage rigoureuse afin de minimiser les interférences. Ainsi, avant leur utilisation pour le prélèvement, les filtres sont calcinés à 500°C pendant une nuit entière afin d'éliminer tous les composés organiques susceptibles d'être présents. Après collecte, les filtres sont placés dans des boîtes de Petri en plastique, elles-mêmes enveloppées dans du papier d'aluminium et placées dans des sachets Zip[®]. Ainsi conditionnés, les échantillons sont conservés au congélateur à -20°C jusqu'à leur extraction.

Des mesures de concentrations en $PM_{2.5}$ sont réalisées en parallèle du prélèvement avec un TEOM (*Tapered Element Oscillating MicroBalance*) dont le principe de mesure est basé sur la détection de l'accumulation de la masse de $PM_{2.5}$ sur un filtre oscillant. Cette masse peut s'accumuler sur le filtre pendant plusieurs semaines avant qu'il ne soit changé. Le flux d'air utile et le filtre oscillant sont chauffés à 50°C afin d'éliminer les interférences dues à l'eau pouvant s'accumuler sur le filtre.

Les données de concentrations horaires en polluants gazeux tels que l'ozone ou le dioxyde d'azote nous ont été fournies par le réseau de surveillance Atmo Nord-Pas-de-Calais qui possède une station de mesure à Douai.

2 L'extraction

Après collecte sur les filtres, la matière organique doit être extraite à l'aide de solvants organiques. Deux techniques sont classiquement utilisées : l'extraction aux ultrasons (Lee *et al.*, 2001 ; Sun *et al.*, 1998) et l'extraction par Soxhlet (Carrichia *et al.*, 1999 ; Kavouras *et al.*, 1999 ; Fang *et al.*, 2006). Ces deux méthodes sont lourdes en main d'œuvre et en temps et nécessitent de grandes quantités de solvants. Plusieurs techniques alternatives ont été développées afin de réduire la quantité de solvant utilisé, d'optimiser les temps d'extraction, et d'améliorer la reproductibilité de la méthode. Parmi elles, on citera l'extraction en fluide supercritique, l'extraction assistée par micro-ondes focalisées (Karthikeyan *et al.*, 2006), ou encore l'extraction par liquide pressurisé (Popp *et al.*, 1997 ; Lundstedt *et al.*, 2000 ; Alexandrou *et al.*, 2001). Ces différentes techniques ont été comparées dans de nombreuses études (par exemple pour l'extraction des HAP : Berset *et al.*, 1999 ; Hawthorne *et al.*, 2000). En fonction des conditions et des solvants utilisés, ces méthodes apparaissent plus ou moins efficaces que l'extraction Soxhlet (Popp *et al.*, 1997 ; Saim *et al.*, 1997), d'où la nécessité d'optimiser cette étape en fonction des composés visés.

2.1 Le dispositif ASE (*Accelerated Solvent Extractor*)

Le dispositif ASE[®] 200 (Figure 13), développé par Dionex, utilise la méthode de l'extraction par liquide pressurisé qui soumet le solvant d'extraction à des conditions de température et de pression élevées pour augmenter l'efficacité d'extraction. L'augmentation de la température accélère la cinétique d'extraction tandis que la pression élevée maintient le solvant au-dessous de son point d'ébullition. Le processus d'extraction est constitué des étapes suivantes :

- chargement de la cellule : le système charge automatiquement la cellule contenant la substance à extraire (filtre) et la place dans le four. L'étanchéité est assurée aux

deux extrémités. Cette étape ne commence que lorsque la température programmée est atteinte ;

- introduction du solvant et mise sous pression : le solvant est pompé du flacon collecteur vers la cellule, jusqu'à ce que la pression atteigne la consigne ;
- chauffage de la cellule pendant une durée fixe comprise entre 5 et 10 min pour s'assurer que l'échantillon a atteint l'équilibre thermique. La pression est maintenue à sa valeur de consigne par l'ouverture intermittente de la vanne statique. L'excès de solvant est récupéré dans le flacon de collecte ;
- extraction statique : la pression et la température sont maintenues à leurs valeurs de consigne pendant une durée fixée par l'utilisateur ;
- rinçage de la cellule : l'extrait est transféré dans le flacon de collecte, la cellule ainsi que le système hydraulique sont rincés par du solvant propre ;
- purge à l'azote : le solvant purgé est récupéré dans le flacon de collecte, ce qui permet d'éviter tout effet mémoire d'une extraction à une autre ;
- rinçage du système : on peut programmer un rinçage de tout le système fluide du solvant avant l'extraction suivante.

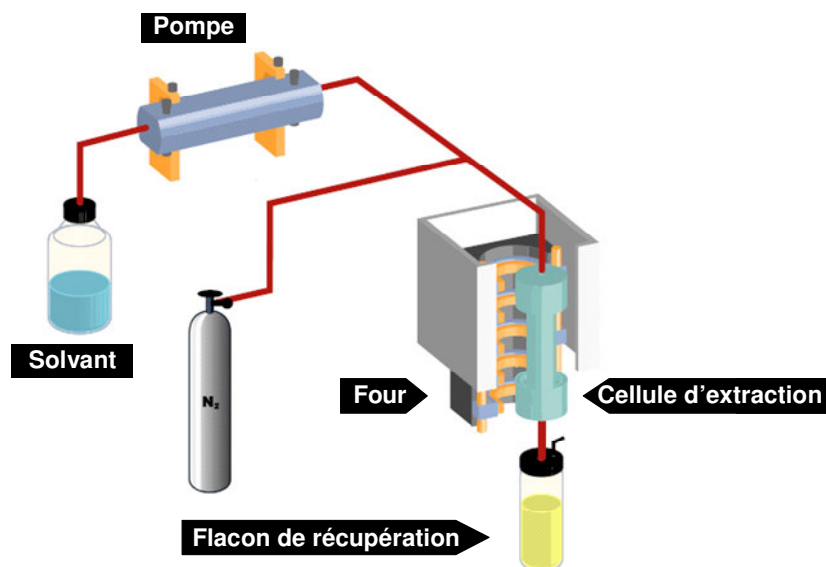


Figure 13 : Schéma de principe de l'ASE 200 (d'après Dionex)

Le dispositif ASE présente des avantages indéniables en termes de consommation de solvant, de temps d'extraction et d'automatisation. Par exemple, en utilisant les conditions optimisées décrites par Alexandrou *et al.* (2001), le processus d'extraction ASE est exécuté en moins de 15 minutes, alors que l'extraction au Soxhlet nécessite entre 16 et 20 h (Caricchia *et al.* 1999 ; Kavouras *et al.* 1999) ; la consommation totale de solvant peut être réduite à 20 mL et

l'automatisation de la méthode permet d'effectuer jusqu'à 24 extractions successives dans des conditions de parfaite reproductibilité.

2.1.1 Description de la cellule d'extraction d'ASE

Les cellules d'extraction utilisées sont en acier inoxydable et possèdent un volume de 11 mL. Les embouts de fermeture sont interchangeables sur tous les corps de cellule et se serrent à la main. A l'intérieur de chaque embout, il y a un fritté en inox et un joint en PEEK. Durant une extraction, les embouts sont comprimés pour obtenir une étanchéité parfaite entre l'embout et le corps de la cellule.

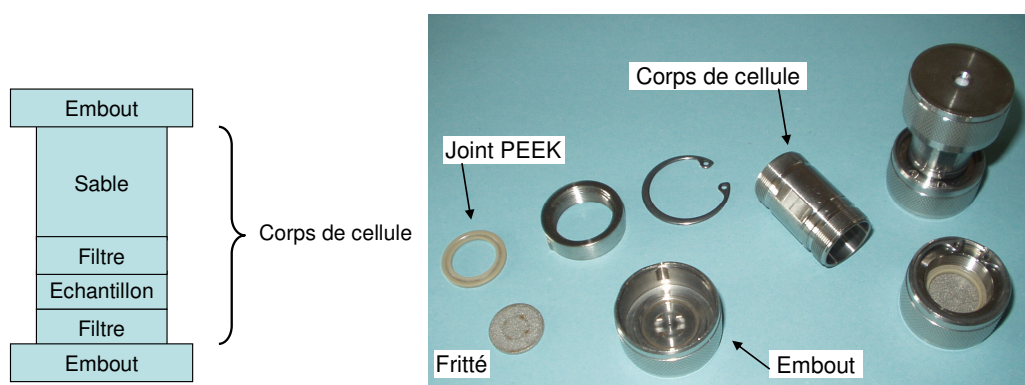


Figure 14 : Schéma de montage d'une cellule d'extraction ASE et vue des différents éléments

2.1.2 Nettoyage des cellules de l'ASE

Avant chaque extraction, les différentes parties en acier de la cellule (embouts et corps) sont nettoyées par une extraction aux ultrasons dans le dichlorométhane pendant 15 min. Pour l'extraction des acides dicarboxyliques, hydrosolubles, le nettoyage aux ultrasons se fait dans de l'eau ultra pure (eau déionisée produite sur une résine échangeuse d'ions Millipore – résistivité : $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) puis dans le méthanol. Après ce premier nettoyage, les cellules sont remontées complètement, deux filtres en fibres de verre ($\varnothing = 19,1 \text{ mm}$, Whatman, grade GFB, VWR) y sont placés (servant à protéger le fritté et à empêcher le passage de particules dans le circuit) et elles sont remplies de sable de Fontainebleau ($\varnothing_{\text{moy}} = 150\text{-}300 \text{ }\mu\text{m}$, VWR) afin de diminuer le volume mort, et ainsi la quantité de solvant nécessaire pour une extraction. Les cellules sont ensuite nettoyées avec le programme d'extraction correspondant à la famille de composés. Le sable de Fontainebleau et les filtres ont été préalablement calcinés à 500°C pendant une nuit. Les flacons en verre utilisés pour la récupération des extraits sont nettoyés dans un premier temps au lave-vaisselle puis aux ultrasons dans du méthanol. L'efficacité de la procédure de nettoyage a été vérifiée par l'analyse des blancs.

2.1.3 Préparation des cellules

Pour chaque échantillon extrait par l'ASE, la procédure suivante a été appliquée. Un premier filtre en fibres de verre Whatman est placé au fond de la cellule d'extraction. L'échantillon est ensuite introduit dans la cellule d'extraction, il est constitué d'un filtre de prélèvement en fibres de quartz ($\varnothing = 47$ mm, PALLFLEX, VWR) sur lequel ont été soit collectées des $PM_{2.5}$, soit déposées des particules pesées à l'aide d'une microbalance. Le filtre en fibres de quartz Pallflex est plié afin d'être contenu entièrement dans la cellule. Un deuxième filtre en fibres de verre Whatman vient couvrir l'échantillon placé dans la cellule. Du sable de Fontainebleau est ensuite versé dans la cellule jusqu'à ras bord. L'extraction est alors programmée avec les paramètres choisis et toute une série d'échantillons peut ainsi être traitée automatiquement par l'appareil. Toutes ces manipulations sont effectuées à l'aide de pinces en acier préalablement rincées au méthanol, avec port de gants et sous hotte à flux laminaire afin d'éviter toute contamination.

3 La concentration

En raison des faibles teneurs en MOP des échantillons atmosphériques, il est très souvent nécessaire de concentrer l'extrait obtenu même si cela induit des pertes potentielles en composés. Dans ces travaux, la concentration de l'échantillon est effectuée soit à l'aide d'un évaporateur rotatif (Rotavapor® R-215, Büchi, Rungis, France), soit à l'aide d'un évaporateur sous flux d'azote de type Zymark TurboVap LV (Caliper Life Sciences, Roissy Charles de Gaulle, France) afin de concentrer l'échantillon d'un facteur 10 à 50 et atteindre un volume final de l'ordre du millilitre.

4 L'analyse

L'ensemble des analyses de ce travail ont été menées à l'aide de deux chaînes de chromatographie liquide Waters (Millford, MA, USA) :

- une HPLC Alliance 2695 couplée à un détecteur UV à barrette de diodes (Waters 2996) et un fluorimètre à longueurs d'ondes multiples (Waters 2475) ;
- une Acquity UPLC couplée à un spectromètre de masse à temps de vol LCT Premier XE (Waters) utilisant l'ionisation chimique à pression atmosphérique APCI et par *electrospray* ES.

Les paragraphes suivants décrivent les principes de fonctionnement des différentes parties instrumentales ainsi que leurs caractéristiques.

4.1 La chromatographie liquide

La Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC) est une technique de séparation des constituants d'un mélange qui permet l'analyse des composés polaires, non volatils ou thermolabiles ne pouvant pas être directement analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Les molécules à séparer sont entraînées par un liquide (phase mobile) et interagissent avec un solide fixe (phase stationnaire) : il y a donc une distribution ou partition des composants entre ces deux types de phases. Le flux du fluide vecteur étant continu, c'est la rétention plus ou moins longue des différentes molécules sur le support fixe qui va les séparer les unes des autres.

Les phases stationnaires pour la chromatographie en phase inverse sont souvent constituées de silice (SiO_2) sur laquelle des chaînes linéaires de 8 ou 18 atomes de carbone (C_8 ou C_{18}) sont greffées au niveau des groupements silanols. Ces chaînes alkylées confèrent à la silice un caractère très apolaire. Si la phase mobile est très polaire (donc essentiellement aqueuse), les molécules apolaires vont établir des interactions hydrophobes avec la phase stationnaire et ainsi migrer lentement. En augmentant alors la concentration en solvant organique de la phase mobile, sa polarité va diminuer, ce qui déplace l'équilibre de partage des molécules hydrophobes en faveur de la phase mobile : ces analytes seront alors élués plus rapidement.

Un chromatographe à haute pression est constitué de deux pompes permettant la circulation de la phase mobile dans le circuit chromatographique. Ces pompes sont capables d'effectuer une élution isocratique (composition identique du mélange d'éluants tout au long de l'analyse) ou une élution par gradient (composition variable du mélange d'éluants). Les éluants sont filtrés et dégazés avant passage dans les pompes afin d'en retirer l'air dissous qui pourrait former des bulles. Celles-ci peuvent gêner la progression du liquide dans les tubes (instabilité du débit) et créer de faux pics ou artefacts au niveau du détecteur. L'échantillon est introduit dans une boucle de volume connu ; après rotation de la vanne, la phase mobile entraîne l'échantillon en tête de colonne pour la séparation. La colonne est suivie d'un détecteur chromatographique (détecteur UV à barrette de diodes, fluorimètre, spectromètre de masse, ...). Un ordinateur complète le dispositif, pour la commande du système chromatographique, ainsi que l'acquisition et le traitement des données.

Introduite en 2004 et faisant appel aux mêmes principes que l'HPLC, l'UPLC (*Ultra Performance Liquid Chromatography*) est une marque déposée de Waters Corporation qui désigne ainsi ses systèmes de chromatographie en phase liquide à ultra-haute pression. Cette nouvelle technologie apporte un intérêt dans trois domaines : résolution chromatographique, vitesse d'analyse et sensibilité.

La particularité de la technologie UPLC réside dans l'usage de colonnes dont les particules de la phase stationnaire mesurent à peine 1,7 μm de diamètre (alors que les colonnes HPLC utilisent des particules de 3 à 5 μm). La conséquence de l'emploi de particules aussi petites est l'augmentation de la contre-pression qui, pour une longueur de colonne donnée, est inversement proportionnelle au carré du diamètre des particules. D'autre part, la courbe de Van Deemter (Figure 15), montre que l'efficacité de séparation de la colonne, soit l'opposé de la HEPT (Hauteur Equivalente à un Plateau Théorique), augmente lorsque la taille des particules diminue, et qu'elle est maintenue pour des débits et vitesses linéaires de phase mobile plus élevés. De ce fait, il est possible d'augmenter le débit, et donc la vitesse d'analyse, tout en améliorant la séparation chromatographiques. L'avènement de l'UPLC a toutefois nécessité le développement instrumental d'un nouveau système de chromatographie en phase liquide, pouvant tirer avantage des performances de séparation et compatible avec les pressions générées (de l'ordre de 8000 à 15000 psi, à comparer avec 2500 à 5000 psi en HPLC). Comparées aux colonnes chromatographiques classiques, les colonnes UPLC fournissent une meilleure résolution et une sensibilité accrue pour une durée d'analyse égale, ou une résolution équivalente pour une sensibilité encore plus élevée et des temps d'analyse réduits.

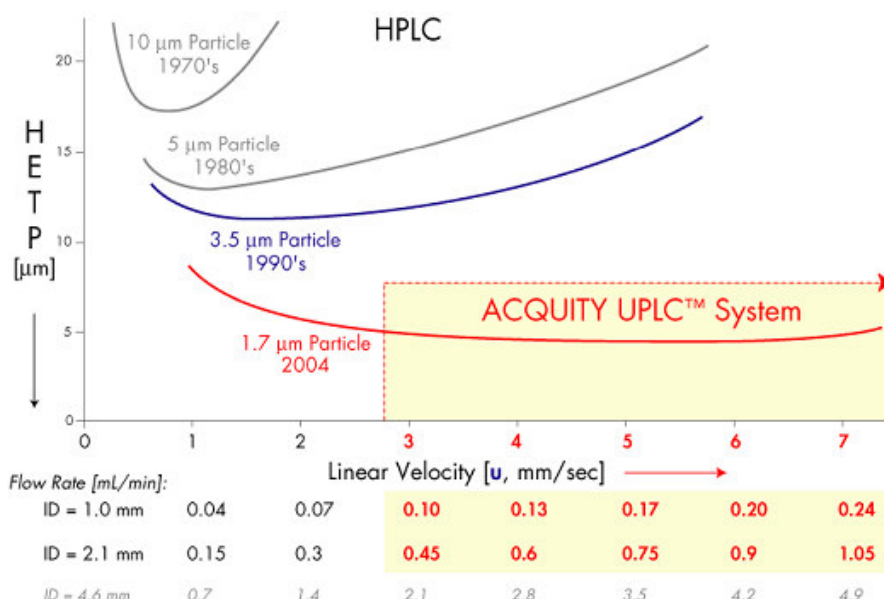


Figure 15 : Courbes de Van Deemter montrant l'évolution des granulométries au cours des 30 dernières années (Waters, 2007a)

La chromatographie liquide (LC) présente plusieurs avantages par rapport à la chromatographie gaz (GC), notamment le fait que c'est une technique plus douce qui, dans la plupart des cas, est réalisée à température ambiante, et est ainsi plus adaptée pour les composés organiques thermiquement instables. Elle nécessite aussi moins d'étapes de purification des échantillons que

la GC et fait ainsi gagner du temps. En ce qui concerne l'analyse des composés polaires, la LC présente deux avantages bien distincts par rapport à la GC : (i) les solutions aqueuses peuvent être injectées sur la plupart des colonnes de LC et (ii) les composés polaires ne nécessitent pas d'étapes de dérivation. Cette possibilité d'injecter directement les échantillons évite des pertes et réduit la durée globale d'analyse.

4.2 La détection

4.2.1 Spectrométrie UV

Les détecteurs UV-Visible sont les détecteurs les plus couramment rencontrés en chromatographie liquide en raison de la relative transparence dans l'UV de nombreux solvants et de leur simplicité d'utilisation. Ils mesurent l'absorbance de la lumière par l'analyte à la sortie de la colonne basée sur la loi de Beer-Lambert. Cette loi définit la relation entre la quantité de lumière absorbée à une longueur d'onde donnée et la concentration en analyte passant dans la cuve de circulation. Elle est exprimée par :

$$A = \epsilon lc$$

où :

- A : absorbance (sans unité) ;
- ϵ : coefficient d'absorption massique ($L \text{ mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ;
- l : trajet optique (1,0 cm dans la cuve de circulation du détecteur 2996) ;
- c : concentration massique de l'analyte (mg L^{-1}).

Cette loi permet de déterminer la concentration inconnue en un ou plusieurs composés dans un échantillon donné par étalonnage externe. Cet étalonnage est vérifié régulièrement en cours d'analyse par insertion d'étalons au milieu d'une série d'échantillons afin de s'assurer qu'il n'y a pas de dérive des mesures.

Pour que ce type de détecteur soit utilisable, il faut notamment que :

- la lumière soit monochromatique ;
- le produit à détecter ne donne pas lieu à des réactions chimiques sous l'effet du rayonnement incident ou à des associations variables avec le solvant ;
- le produit à détecter absorbe la lumière à une longueur d'onde accessible à l'appareil et que son coefficient d'absorption ϵ soit suffisamment grand ;
- la phase mobile n'absorbe pas la lumière à la longueur d'onde choisie par l'opérateur.

La spectrophotométrie à barrette de diodes permet une saisie en trois dimensions des résultats (absorbance, longueur d'onde, temps). On peut donc comparer les spectres UV des solutés avec ceux stockés dans une bibliothèque. Cependant, pour l'analyse de traces, ce type de détecteur peut présenter des limites de détection trop élevées.

4.2.2 Fluorimétrie

Les détecteurs à fluorescence ont été plus récemment développés. Leurs applications se limitent principalement à l'analyse des composés aromatiques qui fluorescent le plus intensément. Ces molécules possèdent la propriété d'absorber un rayonnement lumineux incident (excitation) et de restituer rapidement (quelques nanosecondes) une partie de l'énergie absorbée sous forme d'émission de lumière (fluorescence) dans le domaine du visible ou proche UV. Ce mode de détection possède ainsi une grande sélectivité et une grande sensibilité. Avec une sélection appropriée des longueurs d'onde d'excitation et d'émission, on peut atteindre une spécificité assez élevée. Les limites de détection obtenues par HPLC/fluorimétrie sont de l'ordre du pg mL^{-1} . La loi fondamentale de la fluorimétrie est que l'intensité du rayonnement émis par fluorescence est proportionnelle à la concentration de la molécule interceptant le faisceau lumineux.

Finalement, le détecteur fluorimétrique présente deux avantages majeurs par rapport aux autres détecteurs :

- une meilleure sélectivité car peu de molécules fluorescent naturellement (on peut cependant en étendre le champ d'application grâce aux techniques de dérivation pré- ou post-colonne qui permettent de modifier les molécules afin de les rendre fluorescentes) ;
- une meilleure limite de détection qui peut être 10 à 100 fois inférieure à celle d'un détecteur UV, car contrairement aux méthodes d'absorption, la fluorescence peut être accrue en augmentant la puissance du rayonnement d'excitation. Ainsi, les quantités minimales détectables des composés présentant une forte fluorescence peuvent être de l'ordre de quelques 10^{-15} moles injectées.

4.2.3 Spectrométrie de masse

Récemment, la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS) a gagné en intérêt dans l'analyse des composés polaires. Cette méthode combine les avantages de la séparation par chromatographie liquide (permettant l'analyse des composés non volatils et thermolabiles) et ceux de la détection par spectrométrie de masse (identification absolue des composés). Toutefois, le couplage de la chromatographie en phase liquide avec la spectrométrie de masse est beaucoup plus délicat que le couplage GC-MS. En particulier, la pression du liquide

vecteur est difficilement compatible avec le vide poussé régnant dans la source du spectromètre de masse. Pour éliminer les problèmes d'interface, des sources fonctionnant à pression atmosphérique ont été développées.

Couplé à l'UPLC, le spectromètre de masse utilisé dans le cadre de nos travaux possède un analyseur à temps de vol pouvant être équipé de deux sources d'ions à pression atmosphérique (*electrospray* et *APCI*) différentes. Il se décompose en quatre parties :

- la source où les substances d'intérêt passent en phase gazeuse puis sont transformées en ions positifs ou négatifs suivant le mode choisi (les composés neutres sont éliminés dans cette partie) ;
- une partie intermédiaire entre la source et l'analyseur qui permet de focaliser les ions *via* deux guides d'ions et un hexapôle et de réduire la pression pour atteindre le vide dans l'analyseur ;
- l'analyseur où les ions sont triés en fonction de leur rapport masse/charge ;
- le détecteur (galette à micro-canaux) qui collecte les ions et délivre un signal électrique en fonction du temps.

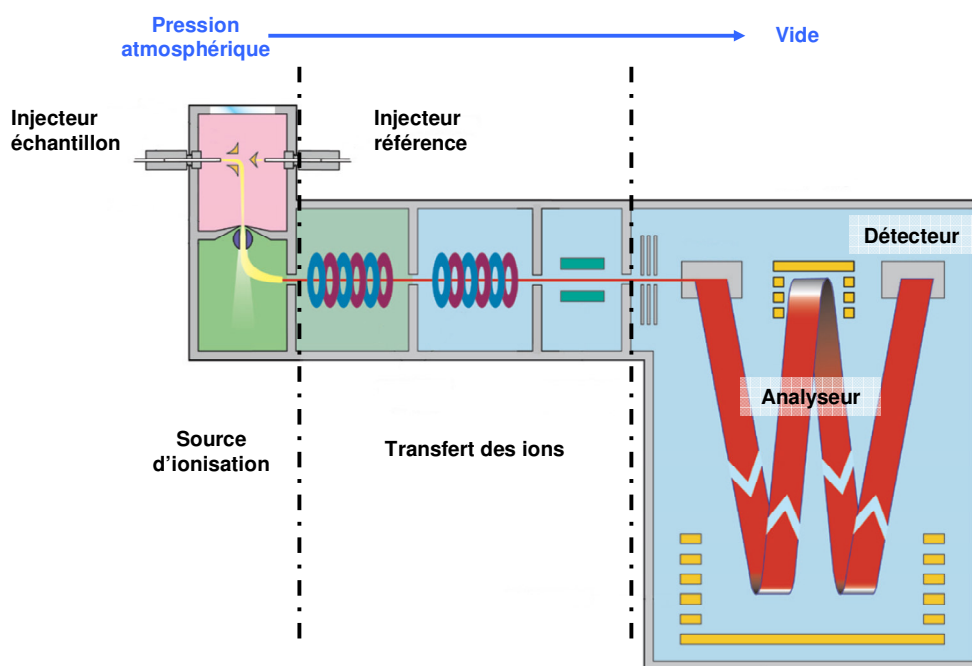


Figure 16 : Structure du spectromètre à temps de vol (d'après Waters, 2007b)

Les composés étudiés sont séparés par la colonne de l'UPLC qui est connectée à la source du spectromètre de masse par un capillaire. Ils parviennent ainsi les uns après les autres dans la source. La résolution et la sensibilité de l'instrument sont préalablement optimisées à l'aide d'une

solution de référence (leucine encéphaline) infusée en continu par une pompe seringue. La calibration des masses est réalisée à l'aide d'une solution de formate de sodium dont le spectre recouvre une large gamme de masses (50–1000 Da). Par ailleurs, une solution de leucine encéphaline de masse exacte connue ($2 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$, eau/acétonitrile : 50/50, 0,1% acide formique) est injectée durant l'analyse *via* une sonde dite *lockspray* en alternance avec l'échantillon à analyser, ce qui permet de corriger une dérive éventuelle de la mesure des masses.

4.2.3.1 L'ionisation par *electrospray* (ES)

L'*electrospray* est composé d'un capillaire en acier inoxydable ou électrode (en gris sur la Figure 17), traversé par un capillaire en silice fondue de faible diamètre interne (30 à 100 μm) acheminant l'échantillon en solution à des débits de quelques mL min^{-1} . Sous l'effet d'un fort champ électrique créé en imposant une différence de potentiel ($\sim 3 \text{ kV}$) entre l'électrode et une contre-électrode (cône en acier inoxydable), il se forme spontanément un aérosol ionique constitué de fines gouttelettes chargées (environ 1 μm de diamètre) de même polarité que l'électrode. Sur la plupart des instruments, le potentiel élevé est appliqué au niveau du capillaire tandis que le cône d'échantillonnage est maintenu sous un faible potentiel.

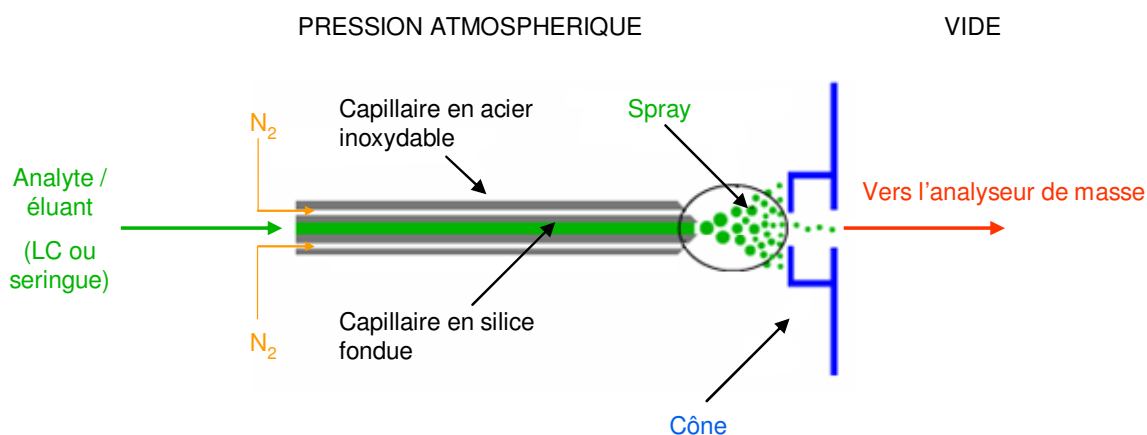


Figure 17 : Schéma de l'interface électrospray (d'après University of Bristol, 2004a)

Les composés ioniques de signe opposé au capillaire se déchargent à son extrémité (Figure 18) ; le liquide s'enrichit alors de composés possédant une charge de même signe que le capillaire et se déforme (cône de Taylor). Le capillaire n'est pas dirigé dans l'axe du spectromètre mais perpendiculairement pour réduire les risques de pollution de l'intérieur du spectromètre par la pénétration d'espèces neutres et/ou non volatiles. Sous l'effet de ce champ électrique et grâce à l'assistance d'un courant d'azote co-axial, l'effluent liquide est transformé en nuage de fines gouttelettes (*spray*) chargées suivant le mode d'ionisation. Il y aura donc deux modes de travail possibles selon le signe du potentiel de l'électrode (capillaire) : le mode positif donnera un *spray*

cationique et le mode négatif donnera un spray anionique. En augmentant la température de la source, les gouttelettes s'évaporent progressivement en perdant des molécules de solvant par des mécanismes complexes de désolvatation et d'évaporation et, par conséquent, les charges de même signe se rapprochent. Pour minimiser les forces de répulsion de type électrostatique, les charges ont tendance à remonter à la surface des gouttelettes. Quand ces forces électrostatiques deviennent supérieures à la tension de surface de la gouttelette, celle-ci explose (explosion coulombique) en gouttelettes plus petites. Ce processus se répète un grand nombre de fois jusqu'à la désolvatation quasi-complète de l'ion échantillon.

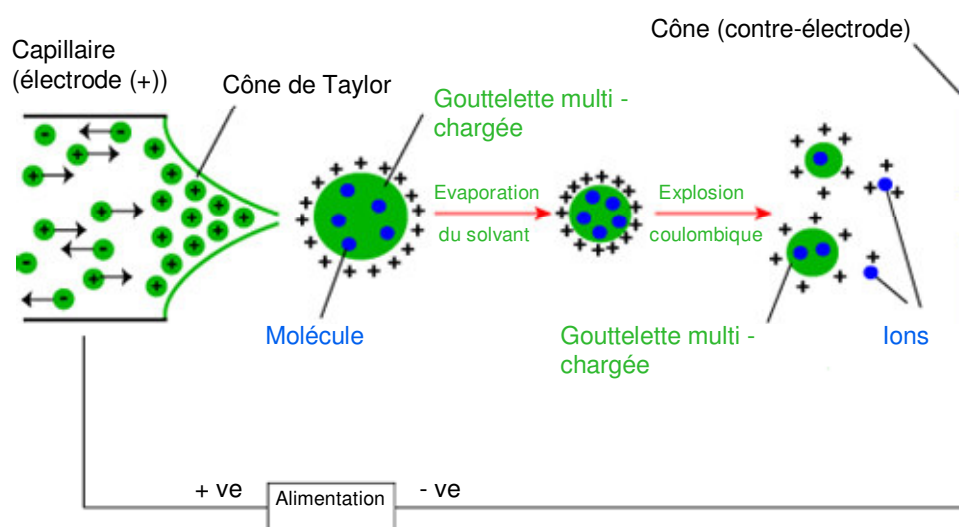


Figure 18 : Mécanisme de formation des cations (d'après University of Bristol, 2004a)

Finalement les ions sont désorbés en phase gazeuse et guidés à l'aide de potentiels électriques appliqués sur deux cônes d'échantillonnage successifs vers l'analyseur de masse. Durant ce parcours à pression élevée, les ions subissent de multiples collisions avec les molécules de gaz et de solvant, ce qui complète leur désolvatation. En modulant le premier potentiel de cône, il est possible de faire varier l'énergie des collisions et provoquer ainsi une fragmentation plus ou moins importante des ions dans la source.

L'assistance à la désolvatation par un flux d'azote permet de travailler à des débits compatibles avec le couplage LC et avec des phases mobiles totalement aqueuses et à des teneurs élevées en sels. Compte tenu de son mode de fonctionnement, cette source ionique s'adresse avant tout aux molécules naturellement ioniques (anions ou cations) ou aux molécules de polarité élevée facilement ionisables par un transfert de charge (en général, un proton grâce à la présence de sites plus ou moins acides ou basiques sur la molécule). C'est une méthode d'ionisation douce qui

permet d'obtenir principalement des ions moléculaires au contraire des méthodes plus destructives engendrant une fragmentation importante.

4.2.3.2 L'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI)

Une deuxième technique possible d'ionisation à pression atmosphérique est l'APCI (*Atmospheric Pressure Chemical Ionization*). La source (Figure 19) se compose de deux capillaires concentriques en acier ; l'ensemble se trouvant au centre d'un tube de verre chauffé. Sous l'action combinée d'un courant d'azote co-axial et de la chaleur, l'échantillon acheminé à fort débit ($0,5$ à 2 mL min^{-1}) est nébulisé de façon quasi instantanée. Le spray est entraîné par un courant d'azote auxiliaire et est ionisé au voisinage d'une aiguille de décharge en acier inoxydable (électrode). Les ions seront négatifs ou positifs selon la polarité de l'aiguille de décharge.

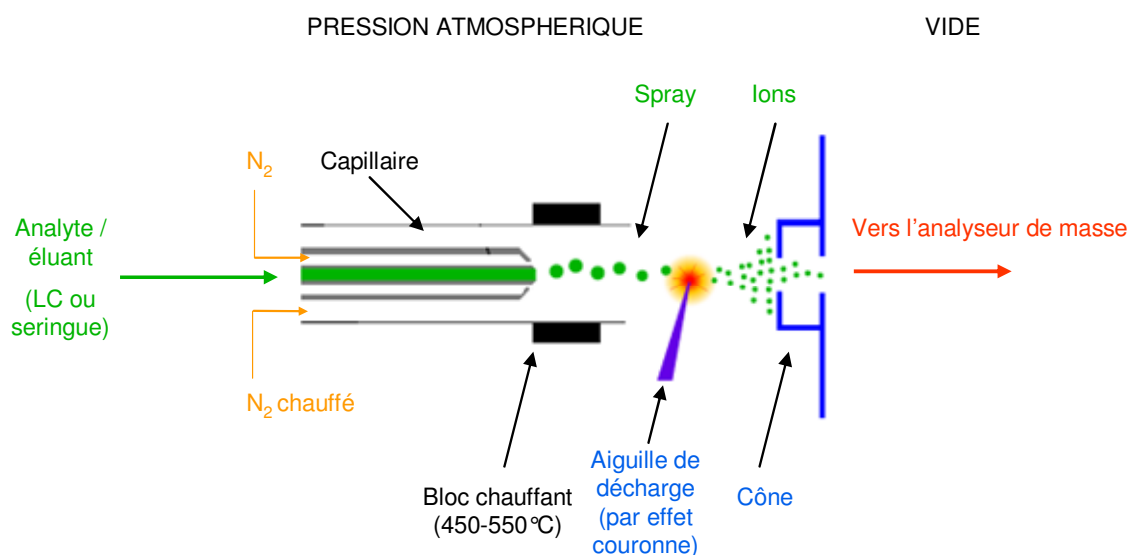


Figure 19 : Principe de l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) (d'après University of Bristol, 2004b)

Le mécanisme d'ionisation (Figure 20) bien que donnant naissance à un aérosol ionique à pression atmosphérique est différent de l'*electrospray*. Le spray produit est d'abord neutre avant d'être ionisé. La décharge par effet couronne est un courant d'électrons libres (de 1 à $5 \mu\text{A}$) circulant entre l'extrémité de l'aiguille et le cône (contre-électrode).

Ce champ électrique extrêmement hétérogène entre l'aiguille et le cône induit un courant de décharge qui conduit finalement à la formation d'ions primaires tels que N_2^+ , O_2^+ ou si des traces d'eau sont présentes, H_3O^+ . Des ions primaires négatifs tel que O_2^- sont aussi formés. Ces ions primaires ionisent majoritairement le solvant ou ses additifs par des réactions de transfert de charge (électrons et protons) facilitées par les nombreuses collisions à pression atmosphérique (protonation dans le cas du mode d'ionisation positif). Puis de nombreuses collisions se

produisent entre le soluté neutre M (solvaté ou non) et le solvant ionisé ou ses additifs ; il y a alors transfert de charge entre le solvant et le soluté puis désolvatation. Ce mode d'ionisation permet d'étendre le domaine utilisable du spectromètre à des molécules beaucoup moins polaires. C'est aussi une technique d'ionisation douce où la fragmentation des analytes joue un rôle mineur.

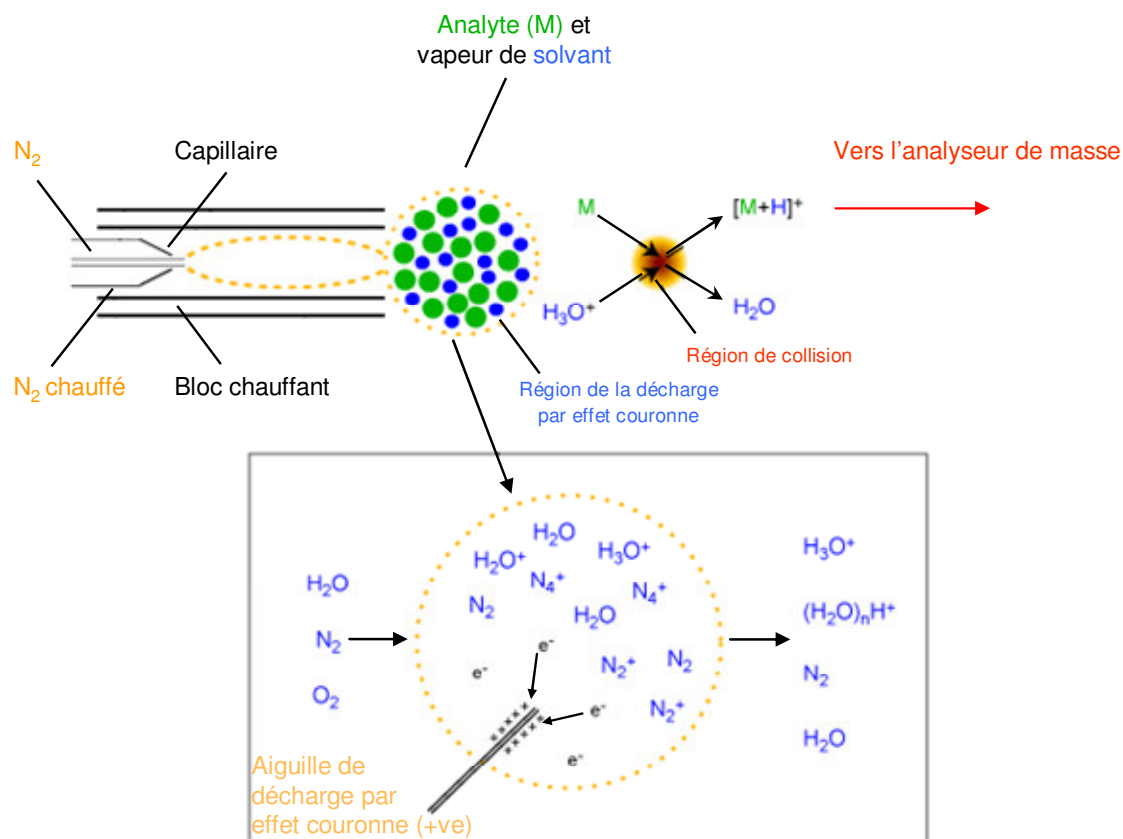


Figure 20 : Mécanisme de formation des ions (d'après University of Bristol, 2004b)

4.2.3.3 L'analyseur à temps de vol (*Time of Flight*)

L'analyseur utilisé est un analyseur à temps de vol. Son principe de fonctionnement consiste à mesurer le temps que met un ion, soumis à une tension préalable, à parcourir une distance donnée. L'ionisation se fait en mode pulsé. Les ions accélérés pénètrent dans le tube de vol libre de tout champ. La séparation des ions ne va donc dépendre que de la vitesse acquise lors de la phase d'accélération.

En effet, un ion de charge z soumis à une tension accélératrice V acquiert une énergie cinétique :

$$E_c = zeV$$

Comme l'énergie cinétique des ions est : $\frac{1}{2}mv^2 = zeV \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2zeV}{m}}$,

les ions de masse plus faible se déplacent plus vite que ceux de masse plus élevée et le temps t que met l'ion pour parcourir la distance L correspondant à la longueur du tube sans champ est :

$$t = \frac{L}{\sqrt{\frac{2zeV}{m}}}$$

Les ions de rapport m/z le plus petit parviendront donc au détecteur les premiers. Pour chaque groupe d'ions de même rapport m/z , un signal est enregistré au niveau du détecteur sous la forme d'une fonction intensité = $f(t)$.

Le spectromètre de masse a été utilisé en mode W, pour lequel un deuxième réflecteur permet d'allonger la distance de vol sans pour autant augmenter la taille de l'analyseur : les ions mettant plus de temps pour atteindre le détecteur, la résolution s'en trouve grandement améliorée (Figure 16). Cette dernière est réglée pour obtenir approximativement une valeur de 12000 (FWHM). Les spectres de masse ont été enregistrés entre 50 et 1000 Da pendant toute la durée de la séparation chromatographique à raison d'un scan toutes les 0,2 s.

4.2.3.4 Les paramètres d'optimisation du MS

Les différents paramètres de fonctionnement du spectromètre de masse résumés dans le Tableau 4 ont été optimisés dans les gammes de valeurs préconisées par le constructeur. Dans un premier temps, on cherche à optimiser la résolution et la sensibilité de l'instrument en infusant de la leucine encéphaline à un débit de $0,05 \text{ mL min}^{-1}$ à l'aide d'une seconde pompe HPLC (Waters Reagent Manager).

Tableau 4 : Paramètres classés selon leur influence principale domaines d'optimisation du signal en MS

Paramètres	Domaines
Injection échantillon	réglage de l'angle de la sonde réglage de la hauteur du capillaire
Résolution	
tension du <i>pusher</i> d'ions	850-950 V
tension de l'offset du <i>pusher</i>	entre -1 et 1 V
tension du <i>puller</i>	650-800 V
tension de la 3 ^{ème} ouverture	2-10 V
Sensibilité	
énergie des ions	31-36 V
tension de la 2 ^{ème} ouverture	2-10 V
tension aux bornes de l'hexapole	2-10 V
Z-focus	

Ensuite, on utilise la procédure automatique de l'instrument pour calculer le facteur d'atténuation du signal (*Dynamic Range Enhancement* ou « DRE ») par infusion de leucine encéphaline et procéder à l'étalonnage des masses à l'aide du formate de sodium.

Enfin, on optimise le signal pour le (ou les) composé(s) à étudier. Concernant la source, on a optimisé cette fois :

- la tension du capillaire en *electrospray* ou l'intensité de l'aiguille de décharge en APCI ;
- la tension du cône ;
- les débits de gaz au niveau du cône et pour la désolvatation ;
- les températures de la source et du gaz de désolvatation.

Et pour la zone de transfert des ions :

- la tension de la 1^{ère} ouverture « *aperture 1* » ;
- la tension du guide d'ions « *ion guide 1* ».

5 Vieillissement de la matière organique particulaire en milieu contrôlé

La matière organique particulaire est principalement collectée par filtration. Ce type de prélèvement est sujet à de nombreux artefacts car en raison des longues durées de prélèvement (de l'ordre de la douzaine d'heures), les composés organiques associés à la phase particulaire ou au filtre peuvent se volatiliser ou réagir avec d'autres gaz polluants présents dans l'atmosphère, entraînant une sous-estimation des concentrations atmosphériques en phase particulaire.

L'un des objectifs de ce travail a été de développer un dispositif expérimental permettant l'étude des artefacts de volatilisation et de réactivité qui pourraient affecter les composés organiques particuliers étudiés lors de leur collecte par filtration à l'aide d'un préleveur bas-débit. Ce dispositif permet l'étude dans des conditions contrôlées de l'influence de facteurs liés au prélèvement (durée, débit) et à la nature de l'air prélevé (température, humidité, concentrations en O₃ et NO₂) sur la mesure des composés organiques étudiés. De plus, par rapport à des travaux précédents menés sur des matrices modèles (par exemple, Alebic-Juretic *et al.*, 1990 ; Esteve *et al.*, 2004 ; Perraudin *et al.*, 2005a, 2007a,b), les échantillons vieillis sont des filtres chargés en particules présentant ainsi une matrice réelle.

5.1 Dispositif de vieillissement

Afin d'étudier les processus mis en jeu, les pertes probables en composés initiaux ont été suivies à l'aide d'un dispositif expérimental fonctionnant dans des conditions proches de celles rencontrées sur le terrain. Le schéma du dispositif est présenté sur la Figure 21. Une cartouche multi-étages ChemComb identique à celles utilisées lors des prélèvements sur le terrain est utilisée afin de

simuler au laboratoire un prélèvement par filtration. Un filtre chargé en particules préalablement prélevées sur le terrain est placé dans la cartouche. Une fois le flux gazeux stabilisé, ce dernier est envoyé à travers la cartouche pendant une certaine durée à un débit identique à celui du Partisol (10 L min^{-1}). La composition de ce flux gazeux est basé sur de l'air zéro généré en continu à l'aide d'un purificateur d'air (AZ 2020 B, Claind, Lenno, Italie). Afin de respecter une pression à l'entrée de la cartouche égale à la pression atmosphérique, le débit en entrée est supérieur à celui fixé par la pompe, l'excès étant évacué par l'évent. La température et l'humidité relative du flux gazeux sont contrôlées respectivement à l'aide d'un cryostat et d'un barboteur rempli d'eau déminéralisée. Les données de ces 2 paramètres sont enregistrées en temps réel à l'aide d'une sonde avec un pas de temps d'une minute (enregistreur HydroLog D avec capteur numérique HygroClip SC05, Rotronic, Croissy Beaubourg, France). Les concentrations désirées en polluant gazeux – O_3 ou NO_2 – sont obtenues par dilution dans l'air zéro à partir d'un générateur d'ozone (MODELE 146, Megatec) ou d'une bouteille de gaz comprimé à 50 ppm de NO_2 (dans N_2 ; pureté 99,995%, Alphagaz, Air Liquide), respectivement. Les débits sont maintenus constants pendant toute la durée de l'exposition par des régulateurs de débit massique.

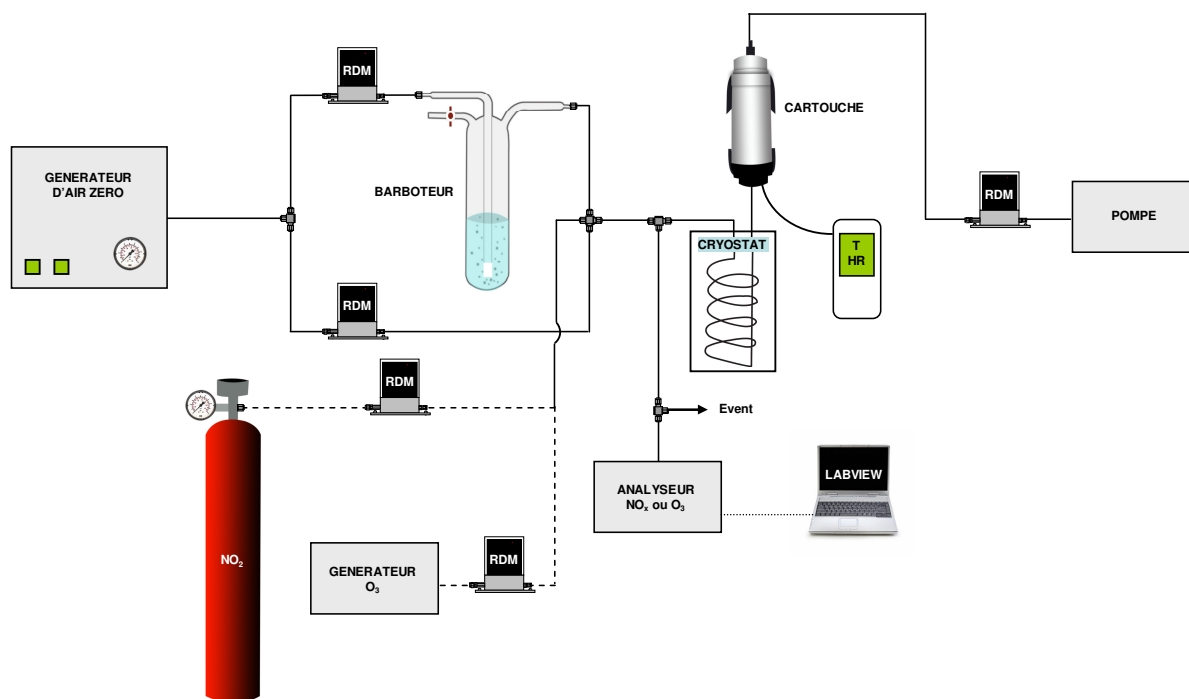


Figure 21 : Schéma du dispositif de vieillissement développé au laboratoire

5.2 Stratégie expérimentale

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi d'étudier l'influence de 4 facteurs sur les pertes en composés organiques visés lors d'un prélèvement par filtration à l'aide du dispositif expérimental : température et humidité relative de l'air qui traverse le filtre, concentration en

polluant gazeux (NO_2 ou O_3) et temps d'exposition. Pour étudier l'influence de plusieurs facteurs sur une réponse, la méthode la plus courante consiste à faire varier un seul facteur en gardant les autres fixes. Une autre stratégie, plus économe en expériences et permettant de mettre en évidence d'éventuelles interactions entre les facteurs, a été utilisée ici : elle consiste à faire varier tous les facteurs à la fois en choisissant deux niveaux pour chaque facteur. La construction et l'utilisation du plan d'expériences sont expliquées dans la partie suivante.

Une fois le ou les facteurs significatifs identifiés, une étude plus approfondie de leur influence sur les concentrations mesurées a pu être réalisée.

6 Utilisation des plans d'expériences

La méthodologie des plans d'expériences (MPE) s'applique à la mise au point de procédés, l'optimisation de productions ou la recherche d'une meilleure compréhension des phénomènes ; elle est aussi utilisée pour l'amélioration de la qualité. Ne sera présentée ici qu'une description succincte des principes utilisés dans ce travail. On pourra se reporter pour de plus amples renseignements à Goupy & Creighton, 2006.

L'analyse de l'expression « plan d'expériences » permet d'en définir le principe. Le terme « expérience » décrit une action volontaire appliquée à un objet en vue d'étudier sa réponse aux sollicitations. Le terme « plan », qui décrit l'attitude naturelle consistant à organiser de manière intuitive les expériences réalisées durant une expérimentation, sous-entend la mise en œuvre du meilleur plan possible. En effet, la méthodologie des plans d'expériences s'appuie sur des études statistiques et mathématiques permettant d'obtenir une modélisation d'un phénomène en réalisant le moins d'expériences possibles. Nous avons donc fait le choix d'utiliser ce type d'outils :

- dans le but d'optimiser le procédé d'extraction par liquide pressurisé pour chaque famille de composés organiques étudiée ;
- et afin d'évaluer avec le minimum d'essais les facteurs influençant le prélèvement par filtration de ces mêmes composés.

6.1 Principales composantes de la méthodologie des plans d'expériences

Les deux principales composantes de la MPE qui nous intéressent dans ces travaux sont :

- la technique de criblage (ou *screening*). L'analyse d'un système ou d'un processus commence toujours par une identification de toutes les causes susceptibles d'influencer d'une manière significative le bon déroulement du processus. Parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, la technique du criblage permet de

déterminer ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur la variation de la réponse ;

- la méthodologie des surfaces de réponse. Dans le processus d'optimisation on cherche à améliorer le comportement d'un système ou d'un processus, dans un domaine expérimental bien défini, influencé par une ou plusieurs variables. La méthodologie de surface de réponse permet de trouver d'une façon empirique mais économique le lien qui existe entre les paramètres (les facteurs) influents d'un processus ou d'un système et les caractéristiques de qualité (les réponses) recherchées par l'expérimentateur.

6.1.1 Technique du criblage

Comme nous l'avons dit auparavant la technique du criblage permet de déterminer, parmi un ensemble initial de facteurs, les éléments influents d'un processus. Cette analyse permet de détecter et de hiérarchiser les influences des paramètres d'un modèle et constitue une étape importante avant toute analyse plus fine, pouvant être notamment assurée par la méthodologie des surfaces de réponses. Durant cette analyse, l'expérimentateur a tout intérêt à tester l'influence d'un grand nombre de facteurs, même s'il suppose que certains de ces paramètres sont non influents.

Les études classiques utilisent une approche où un facteur (appelé variable) varie à la fois, tandis que les autres restent constants pour les tests. Cette approche est coûteuse en temps et dans notre cas en solvants. De plus, des effets d'interactions possibles entre variables ne peuvent être évalués et peuvent amener à de fausses conclusions. Les plans factoriels peuvent surmonter ces limites puisqu'ils permettent de diminuer le nombre d'essais, de déduire les variables influentes et de représenter les effets d'interactions possibles entre les variables. Par exemple, l'optimisation du procédé d'extraction en utilisant les plans factoriels ne sert pas seulement à avoir une meilleure vision des effets des différents facteurs sur l'extraction mais aussi à permettre de localiser la zone (conditions expérimentales) où l'extraction est optimale.

Un plan factoriel consiste donc à faire varier tous les facteurs à la fois en choisissant les niveaux de chaque facteur pour cerner le domaine expérimental. En général, lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, on limite ses variations entre deux niveaux :

- niveau bas du facteur noté par -1 ;
- niveau haut du facteur noté par +1.

Ces plans sont basés sur l'hypothèse que dans bien des cas, on peut admettre que la réponse est linéaire quand un facteur passe d'un niveau (-1) à un niveau (+1). Il suffit alors seulement d'étudier la réponse aux bords du domaine de variation du facteur.

Lors de la réalisation d'un plan d'expériences à deux niveaux, le nombre d'expériences à réaliser augmente d'une manière significative avec le nombre de variables prises en compte. Pour k variables et n niveaux, le plan factoriel complet comporte n^k expériences à réaliser. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi d'étudier l'influence de 6 facteurs sur l'extraction des HAP à l'aide du système ASE. Un plan 2^6 nécessite 64 expérimentations. Or dans de nombreux domaines les interactions d'ordre élevé sont souvent considérées comme négligeables. Trop d'expériences sont nécessaires d'où l'idée de diminuer la taille des plans et donc d'utiliser pour l'étude de k facteurs des matrices d'expériences issues de plan 2^{k-1} , 2^{k-2} , ..., 2^{k-p} . Comme les plans factoriels complets, les plans factoriels fractionnaires possèdent des facteurs ayant chacun deux niveaux, un niveau bas et un niveau haut. Mais on ne réalise pas toutes les combinaisons de niveaux.

Au lieu de réaliser un plan factoriel complet 2^6 de 64 essais, on a souhaité n'exécuter que 32 essais pour des raisons de gain de temps et d'économie de solvants et consommables. Le plan fractionnaire correspondant est un plan 2^{6-1} . On peut ensuite affecter à la colonne correspondant à l'interaction d'ordre le plus élevé de ce plan complet 2^5 (qui a peu de chance d'être significative), le facteur supplémentaire à étudier. Ici, le plan complet 2^5 contient 5 facteurs. L'interaction d'ordre le plus élevé est « 12345 ». On peut donc lui affecter le facteur supplémentaire $\Rightarrow 6 =$ « 12345 ». On dit qu'on aliase le facteur 6 avec l'interaction probablement la plus faible à savoir « 12345 ». La matrice des essais qui en découle va ainsi nous permettre d'étudier l'influence de 6 facteurs avec seulement 32 essais au lieu de 64.

Dans la plupart des plans utilisés, on a fait l'hypothèse que seuls les facteurs où les interactions d'ordre 2 pouvaient être significatives, de manière à réduire le nombre d'essais.

6.1.2 Plans pour surfaces de réponse

Les plans factoriels fractionnaires décrits précédemment n'ont que deux niveaux d'étude par facteur et les modèles mathématiques utilisés sont du premier degré (avec ou sans interactions) par rapport à chaque facteur. Dans certains cas, il est nécessaire d'avoir une bonne modélisation des phénomènes étudiés. On fait alors appel aux plans pour surfaces de réponse qui sont des modèles mathématiques polynomiaux du second degré avec interactions d'ordre 2.

L'objectif d'une telle méthodologie est de :

- déterminer les conditions de fonctionnement optimales pour un système ou un processus ;

- déterminer une région de l'espace des facteurs dans laquelle des caractéristiques de fonctionnement (les réponses) sont satisfaites ;
- modéliser et analyser un processus pour lequel la réponse est influencée par plusieurs variables ;
- établir un rapport (équation de la surface de réponse) entre la réponse et les variables indépendantes (facteurs ou combinaisons de facteurs) qui est dans la plupart des cas inconnu.

Cette technique, issue des techniques de plans d'expériences, vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative d'un certain processus ou système.

6.2 Paramètres d'études

6.2.1 Optimisation de l'extraction par liquide pressurisé

Pour mener à bien un plan d'expériences, il est nécessaire dans un premier temps de choisir les réponses, c'est-à-dire les grandeurs dont l'évolution sera mesurée au cours de l'expérimentation. Dans notre cas, le rendement d'extraction pour chaque composé organique ciblé et le rendement moyen représenteront les réponses. Une fois les réponses définies, les paramètres (facteurs) contrôlables qui peuvent avoir une influence sur les réponses ont été inventoriés. Le choix des limites de variation des paramètres permet de définir le domaine expérimental. Chaque paramètre doit pouvoir être décrit par deux niveaux -1 et +1, dont la valeur dépend du paramètre étudié. Les paramètres répertoriés qui peuvent influencer les rendements d'extraction des composés organiques étudiés sont : la température, la pression, la durée de la phase statique, le volume de rinçage, le temps de purge et le nombre de cycles. Leurs niveaux de variation sont indiqués dans le tableau suivant et sont liés aux contraintes de l'appareil.

Tableau 5 : Facteurs étudiés et valeurs de leurs niveaux

Codes d'extraction	Paramètres d'extraction	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
a ₁	température de l'extraction	100°C	150°C
a ₂	pression de l'extraction	1000 psi	3000 psi
a ₃	durée de la phase statique	1 min	5 min
a ₄	volume de rinçage	60%	100%
a ₅	temps de purge	40 s	300 s
a ₆	nombre de cycles	1	3

6.2.2 Evaluation des artéfacts lors d'un prélèvement par filtration

L'étude des artéfacts lors de prélèvements par filtration a été réalisée à l'aide de plans d'expériences qui ont été utilisés dans le but de réduire le nombre d'essais de vieillissement tout en conservant le maximum d'informations notamment dans la détermination des facteurs et interactions influents d'ordre 2.

Nous avons souhaité exposer les particules à des concentrations en ozone ou en dioxyde d'azote que l'on peut rencontrer dans l'air ambiant afin d'évaluer l'importance de l'artéfact lié à la réactivité. A partir des différents seuils recommandés pour l'ozone et le dioxyde d'azote par le bureau européen de l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) (Tableau 6), nous avons retenu les concentrations proches des valeurs seuils.

Tableau 6 : Seuils recommandés par le bureau européen de l'OMS (données mises à jour en 2005)

Seuils	Sur 1 h	Sur 8 h	Sur 24 h	Sur l'année
NO ₂ (µg m ⁻³)	200	-	150	40
O ₃ (µg m ⁻³)	150-200	100-120	65	-

Les expositions pouvant durer au maximum 24 h, nous avons fait le choix de fixer les concentrations en NO₂ et O₃ assez proches de celles recommandées par l'OMS sur la même période. Des valeurs de 50 ppb (100 µg m⁻³) et 30 ppb (60 µg m⁻³) ont donc été retenues comme niveaux hauts pour les concentrations en NO₂ et O₃, respectivement. Les niveaux de variation de la température ont été fixés à 15 et 30°C. En ce qui concerne l'humidité relative, les niveaux dépendent des limites d'utilisation du dispositif expérimental mais l'écart reste suffisamment important pour observer des effets. Les facteurs étudiés et leurs niveaux de variation sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 7 : Niveaux des facteurs pour le vieillissement des HAP

Codes d'extraction	Facteurs	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
a ₁	temps d'exposition (h)	6	24
a ₂	température (°C)	15	30
a ₃	[NO ₂] ou [O ₃] (µg m ⁻³)	0	100 ou 60
a ₄	humidité relative (%)	<5	35

Le plan d'expériences correspondant permet d'étudier l'influence de ces 4 facteurs ainsi que les interactions d'ordre 2 avec seulement 8 essais de vieillissement. La réponse considérée est la perte en composés organiques obtenue lors de chaque essai de vieillissement et qui est calculée par rapport à la moyenne de deux filtres témoins non vieillis.

La répétition d'un essai de la matrice expérimentale a permis de tester statistiquement le plan d'expériences en s'assurant de la bonne reproductibilité des expériences et en vérifiant l'absence

de dérive. Ces expériences complémentaires encadrent les expériences requises pour le plan d'expériences afin de suivre une éventuelle dérive tout au long de la campagne d'expérimentation.

6.3 Calculs des effets et des interactions

L'effet (influence) de chaque facteur (E_i) sur la réponse est calculé en moyennant l'ensemble des réponses obtenues pour un même facteur. Le calcul des effets donne un résultat numérique ; un résultat négatif indique que le passage du facteur du niveau -1 au niveau +1 diminue la valeur de la réponse. Inversement, un résultat positif indique que le passage du niveau -1 au niveau +1 augmente la valeur de la réponse. On peut également calculer les interactions entre les différents facteurs étudiés. Par exemple, l'interaction entre le facteur 1 et le facteur 2 sera notée 12 ; c'est le produit des matrices du facteur 1 et du facteur 2. Le calcul des interactions se fait selon le même principe que celui des effets. Par exemple, le Tableau 8 présente une matrice d'expériences pour 3 facteurs à 2 niveaux.

Tableau 8 : Matrice d'expériences d'un plan factoriel à 3 facteurs et valeurs des niveaux correspondant aux facteurs

N°	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Interactions d'ordre 2			Réponse
	A	B	C	AB	AC	BC	
1	-	-	-	+	+	+	Y1
2	+	-	-	-	-	+	Y2
3	-	+	-	-	+	-	Y3
4	+	+	-	+	-	-	Y4
5	-	-	+	+	-	-	Y5
6	+	-	+	-	+	-	Y6
7	-	+	+	-	-	+	Y7
8	+	+	+	+	+	+	Y8

Pour chaque colonne, on fait la somme des réponses des 8 essais affectés du signe indiqué et on divise par le nombre d'essais. L'effet du facteur A est donc égal à :

$$E_A = \frac{1}{8}[-Y1 + Y2 - Y3 + Y4 - Y5 + Y6 - Y7 + Y8]$$

Sur le même principe, l'effet de l'interaction entre le facteur A et le facteur B est égale à :

$$E_{AB} = \frac{1}{8}[Y1 - Y2 - Y3 + Y4 + Y5 - Y6 - Y7 + Y8]$$

7 Produits chimiques et matériaux de référence utilisés

7.1 Solvants

Les composés utilisés comme solvants de préparation des différentes solutions, d'analyse ou de rinçage sont donnés dans le Tableau 9 suivant.

Tableau 9 : Solvants utilisés et degrés de pureté

Solvant	Qualité	Pureté (%)	Fournisseur
Méthanol	pour rinçage	min. 99,5	VWR
	pour HPLC	≥ 99,9	Merck
	pour LC/MS	min. 99,98	Biosolve
Acétonitrile	pour HPLC	≥ 99,9	Merck
	pour LC/MS	min. 99,97	Biosolve
Isopropanol	pour LC/MS	min. 99,95	Biosolve
Dichlorométhane	pour HPLC	≥ 99,9	Merck
Acide formique	pour LC/MS	99	Biosolve
Eau	pour HPLC		Merck
	pour LC/MS		Biosolve

7.2 Etalons et autres produits chimiques

Les composés organiques étudiés dans ces travaux sont listés dans l'Annexe 3 avec leurs puretés et leurs fournisseurs. Tous les composés chimiques ont été choisis parmi les produits commerciaux de plus haute pureté possible et ont été utilisés sans purification supplémentaire. Des solutions mères ont été obtenues à partir des composés purs sous forme cristalline, dissous dans le solvant adéquat. Les masses précises des différents composés ont été déterminées à l'aide d'une microbalance (Metler Toledo, AG 245). Les dilutions appropriées ont ensuite permis la préparation d'une gamme de solutions étalons. Les solvants utilisés pour la préparation des différentes solutions sont indiqués dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Diluants utilisés dans la préparation des solutions

Familles étudiées	Solution mère	Solutions diluées
HAP	acétonitrile	acétonitrile
Dérivés HAP	méthanol	méthanol
Acides dicarboxyliques	méthanol	eau
Acides monodicarboxyliques	méthanol	méthanol

Les DCA étant pour la plupart totalement hydrosolubles, leur analyse s'est faite séparément des MCA. En effet pour éviter tous phénomènes de recristallisation et de pertes de résolution chromatographique, la préparation des solutions étalons des DCA et des MCA s'est faite dans l'eau et dans le méthanol, respectivement.

Avant injection, les échantillons sont filtrés à l'aide de filtres seringues PTFE de porosité 0,2 µm (Grace, Templemars, France). Les différentes solutions sont stockées au congélateur à -20°C ou au réfrigérateur à 4°C dans le cas des solutions aqueuses.

Une solution de leucine encéphaline préparée dans un mélange eau/acétonitrile (50/50) avec 0,1% d'acide formique a été utilisée en tant qu'étalon interne pour la calibration des masses du LC/TOF-MS. Une solution de formate de sodium préparée par ajout d'hydroxyde de sodium solide (0,1 M ; Ultra) et d'acide formique dans un mélange eau/isopropanol (50/50) a été utilisée en tant qu'étalon externe pour la calibration des masses.

7.3 Matériaux étudiés

En plus des échantillons de particules atmosphériques PM_{2,5} prélevés sur le site de Douai, les procédures analytiques développées ont été testées sur des Matériaux Certifiés de Référence provenant du *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Quatre matériaux de référence (ou *Standard Reference Materials* – SRM) ont été choisis : les SRM 1648 et SRM 1649 (*Urban Particulate Matter*) qui correspondent à des particules d'origine urbaine ; le SRM 1650 (*Diesel Particulate Matter*) provenant de particules issues d'échappements de moteur Diesel et le SRM 2584 (*Indoor Dust*) composé de poussières d'air intérieur. Les concentrations sont certifiées pour certains de ces composés alors que, pour d'autres, elles sont données seulement à titre d'information (Annexe 4). Un cinquième matériau certifié provenant du *National Institute for Environmental Studies* japonais a été inclus dans les analyses : le CRM No.8 (*Vehicle Exhaust Particulates*) préparé par récupération des échappements véhiculaires dans un tunnel *via* la ventilation. Par ailleurs, des suies produites dans un brûleur à flamme plate au laboratoire ICARE/CNRS d'Orléans à partir d'un mélange d'hydrocarbures utilisé comme modèle du kérosène ont aussi été analysées (Lelièvre *et al.*, 2004).

PARTIE 3 : DEVELOPPEMENT ANALYTIQUE

L'étude bibliographique a fait ressortir une grande disparité entre les procédures analytiques reportées à ce jour pour la détermination de la MOP. De plus, des étapes de dérivation et de purification sont souvent mises en oeuvre, étapes longues, manuelles, consommatrices de grandes quantités de solvants et parfois sources importantes de pertes en composé. Par conséquent dans ce travail nous avons envisagé la mise en oeuvre de techniques d'extraction rapides et peu consommatrices de solvant, à savoir l'extraction par liquide pressurisé et de techniques d'analyse suffisamment sensibles et sélectives pour une quantification directe des extraits. La nécessité de réaliser une étape de concentration de l'échantillon a également été étudiée. Les résultats sont tout d'abord présentés pour des échantillons certifiés NIST, puis ensuite pour des échantillons prélevés sur le terrain.

Cette partie est divisée en quatre sous-parties correspondant chacune à une procédure analytique différente.

- la première sous-partie est consacrée au développement de la méthode de quantification des 16 HAP retenus par l'US EPA dans la phase particulaire avec analyse par chromatographie liquide couplée à l'UV et la fluorimétrie (HPLC/UV/Fluorimétrie) ;
- la deuxième sous-partie correspond au développement d'une méthode de quantification pour 21 dérivés nitrés et oxygénés des HAP dans la phase particulaire avec analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (UPLC/APCI/TOF-MS) ;
- l'analyse des acides mono- et dicarboxyliques dans les particules fines de l'atmosphère nécessitant deux méthodes d'analyse distinctes en raison de solubilités différentes, les troisième et quatrième sous-parties décrivent l'optimisation de ces deux procédures analytiques faisant appel aussi à la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (UPLC/ES/TOF-MS).

1 Développement et optimisation d'outils analytiques pour la quantification des HAP dans la fraction organique des aérosols atmosphériques

1.1 Développement et optimisation d'une méthode d'analyse des HAP par HPLC/UV/Fluorimétrie

1.1.1 Les composés retenus

Pour réaliser cette étude sur l'efficacité d'échantillonnage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les seize composés sélectionnés par l'EPA et présentés en Annexe 1 ont été considérés. Cette sélection de molécules allant des plus volatils aux non volatils permet de représenter la diversité des HAP présents dans l'atmosphère dans les phases gazeuse et particulaire.

1.1.2 Appareillage

La méthode mise en place pour l'analyse des HAP dans l'air ambiant fait appel à la chromatographie liquide haute performance en phase inverse couplée à une détection UV et par fluorescence. En effet l'ensemble des 16 HAP étudiés absorbent le rayonnement ultra violet dans la gamme spectrale allant de 250 à 420 nm. La présence de liaisons π permet aussi d'utiliser la fluorescence comme méthode de détection.

La colonne utilisée est à polarité de phase inverse, type Nucleosil 100-5 C18 HAP (Macherey-Nagel), de granulométrie 5 μm , de longueur 25 cm et de diamètre interne 2 mm.

1.1.3 Optimisation de la séparation chromatographique

L'optimisation de la méthode passe tout d'abord par l'obtention d'un gradient d'élution adéquat avec des temps de rétention suffisamment espacés pour permettre des changements de longueurs d'onde d'excitation et d'émission propres à un ou plusieurs HAP. L'élution des composés est réalisée par un gradient de solvant binaire {acétonitrile, eau}. Le programme d'élution est indiqué dans le Tableau 11. Le débit d'élution est constant et de 0,25 mL min⁻¹. Le volume d'injection varie entre 2,5 et 10 μL selon les teneurs en HAP dans les échantillons.

Tableau 11 : Gradient d'élution pour la séparation des HAP par HPLC

Temps (min)	Eau (%)	Acétonitrile (%)
0	60	40
27,5	5	95
37,5	0	100
45	60	40
60	60	40

Un système de dégazage permet d'éliminer des solvants les gaz dissous. De plus, la reproductibilité des temps de rétention étant relativement sensible à la température, cette dernière a été maintenue constante à 30°C à l'aide d'un four à colonne thermostaté.

1.1.4 Optimisation de la détection

Afin d'obtenir un maximum de sensibilité et de sélectivité, il faut travailler à des longueurs d'onde d'émission et d'excitation spécifiques des différents HAP étudiés. Les longueurs d'onde d'émission et d'excitation en fluorimétrie et d'absorption en UV ont été optimisées pour tous les HAP individuellement à partir de l'acquisition des spectres UV et d'une base de données de spectres de fluorescence (Cignoli *et al.*). Ces données sont résumées dans le Tableau 12. Selon les concentrations en analytes, un gain de 10 ou 100 a pu être appliqué pour l'ensemble des couples de longueurs d'ondes (λ_{ex} et λ_{em}) avec un gain constamment fixé à 100 pour les deux derniers couples de longueurs d'ondes.

Tableau 12 : Couples de longueurs d'ondes optimisées du fluorimètre et de l'UV

Détection Analyte	Fluorimétrie			UV
	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	Temps (min)	λ_{abs} (nm)
NAP	275	328	$t < 16,20$	220,4
ACY	-	-	-	229,8
ACE	289	323	$16,20 < t < 20,60$	225,1
FL	289	323	$16,20 < t < 20,60$	262,7
PHE	252	361	$20,60 < t < 22,20$	253,3
ANT	252	401	$22,20 < t < 23,70$	253,3
FLA	337	453	$23,70 < t < 24,80$	234,5
PYR	336	382	$24,80 < t < 27,50$	239,2
BaA	289	388	$27,50 < t < 29,50$	286,4
CHR	269	383	$29,50 < t < 30,80$	267,5
BbF	302	455	$30,80 < t < 34,00$	258,0
BkF	300	406	$34,00 < t < 36,00$	239,2
BaP	365	405	$36,00 < t < 38,30$	295,8
DahA	298	397	$38,30 < t < 42,00$	295,8
BghiP	365	422	$42,00 < t < 44,70$	300,6
IP	365	500	$t > 44,70$	248,6

1.1.5 Quantification

Après avoir optimisé tous les paramètres d'analyse, une bonne séparation des 16 HAP étudiés a été obtenue comme le montre le chromatogramme de la Figure 22.

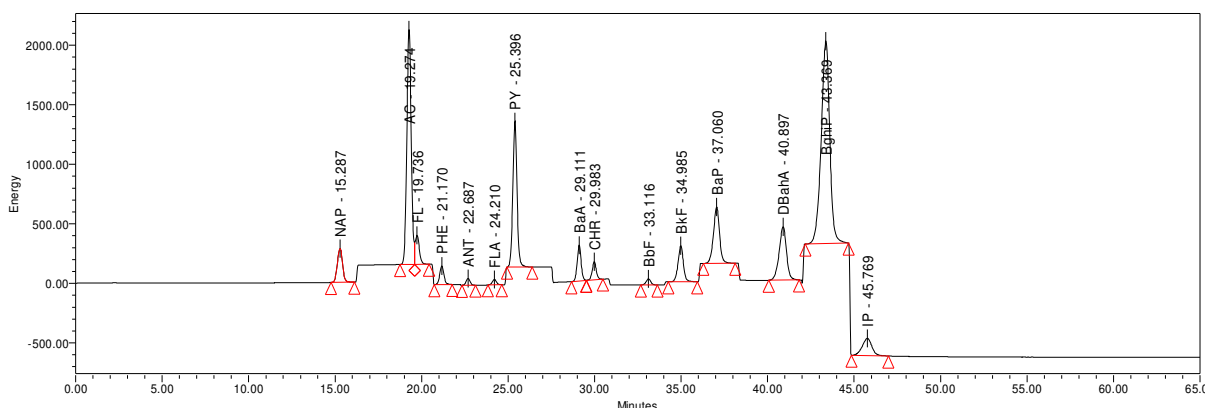


Figure 22 : Exemple de chromatogramme d'un mélange de 16 HAP par fluorimétrie
 L'acénaphthylène n'est pas présent sur le chromatogramme puisqu'il ne répond qu'en UV.
 Un gain d'un facteur 10 est appliqué durant l'analyse et passe à 100 à partir de 42 min.

Les courbes d'étalonnage de chaque composé ont été tracées à partir de solutions étalons préparées dans l'acétonitrile à des concentrations variant de $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ à 4 mg L^{-1} . Elles ont permis de contrôler la linéarité de l'aire des pics en fonction de la concentration ($R^2 > 0,999$) et une très bonne corrélation entre les réponses des deux détecteurs pour tous les HAP mesurés ($R^2 > 0,990$) a également été observée. Pour un même gain (égal à 1), le fluorimètre est toujours plus sensible que le détecteur UV. Les limites de détection (LD) ont été déterminées à partir des chromatogrammes obtenus avec les solutions étalons les plus diluées. Le calcul est effectué selon la méthode du bruit de fond. On mesure la hauteur du bruit de fond (hbf) que l'on compare à la hauteur du pic étalon (hpe) dont la concentration (C_{pe}) est connue :

$$LD = \frac{3hbf \times C_{pe}}{hpe}$$

Ces limites de détection obtenues, variant de 310 à 3170 ng L^{-1} et de 1 à 43 ng L^{-1} respectivement pour l'UV et la fluorimétrie, reflètent particulièrement la sensibilité de la méthode fluorimétrique.

La répétabilité des analyses a été déterminée par dix injections consécutives d'une solution étalon. La reproductibilité a été vérifiée par des injections d'une même solution étalon effectuées durant trois jours consécutifs. D'après les résultats obtenus, la méthode développée est stable dans le temps (avec des coefficients de variation compris entre $0,3-3,5 \%$ et $2,2-17,5\%$ pour les analyses de répétabilité et de reproductibilité, respectivement). De plus, les coefficients de variation pour les temps de rétention sont inférieurs à $0,2\%$ pour les analyses de répétabilité et de reproductibilité.

Les différentes données obtenues avec le fluorimètre et le détecteur UV sont reportées dans les Tableau 13 et Tableau 14 ci-après.

Tableau 13 : Données chromatographiques des 16 HAP en UV et en fluorimétrie

Analyte	Temps de rétention moyen (min)	Limite inférieure	Domaine de linéarité en $\mu\text{g L}^{-1}$			LD (pg)
			Limite supérieure	Pente	Coefficient de détermination (R^2)	
NAP	15,13	0,86	2152	157807	1,0000	5,6
ACY	16,72	0,72	1791	73844	1,0000	9,5
ACE	19,12	1,48	3700	100166	1,0000	11,6
FL	19,59	4,06	406	26554	0,9999	31,7
PHE	21,02	1,17	585	72160	1,0000	9,0
ANT	22,53	0,16	81	194021	1,0000	3,3
FLA	24,05	0,56	280	39105	1,0000	21,4
U PYR	25,23	1,03	516	69263	1,0000	7,2
V BaA	28,94	0,53	264	74537	1,0000	6,9
CHR	29,81	0,42	211	111592	1,0000	3,1
BbF	32,95	1,34	134	38897	0,9998	11,5
BkF	34,82	1,34	134	50946	0,9999	18,5
BaP	36,90	2,11	211	43967	1,0000	23,6
DahA	40,73	0,76	764	86896	1,0000	8,3
BghiP	43,21	3,01	301	41164	0,9999	23,0
IP	45,60	4,22	211	49393	0,9999	30,0
NAP	15,32	0,86	215	6×10^6	0,9993	0,27
ACY	-	-	-	-	-	-
ACE	19,26	1,48	370	20×10^6	0,9993	0,06
FL	19,76	0,16	41	23×10^6	0,9995	0,05
PHE	21,19	0,23	58	10×10^6	0,9994	0,13
ANT	22,70	0,03	8	30×10^6	0,9997	0,05
FLA	24,22	0,11	28	20×10^6	1,0000	0,20
PYR	25,38	0,21	52	90×10^6	0,9994	0,01
BaA	29,11	0,11	26	40×10^6	0,9999	0,02
CHR	29,98	0,08	21	30×10^6	0,9991	0,04
BbF	33,10	0,05	13	20×10^6	0,9997	0,08
BkF	34,93	0,05	13	100×10^6	0,9994	0,01
BaP	37,20	0,08	21	100×10^6	0,9997	0,01
DahA	40,83	0,31	76	40×10^6	0,9993	0,06
BghiP	43,32	0,12	30	40×10^6	0,9991	0,05
IP	45,69	0,08	21	6×10^6	0,9993	0,43

Tableau 14 : Répétabilité et reproductibilité lors d'injections d'une solution de 16 HAP par fluorimétrie

Analyte	CV (%)			
	Répétabilité		Reproductibilité	
	T_R (min)	Aire	T_R (min)	Aire
NAP	0,21	0,37	0,12	5,66
ACY	-	-	-	-
ACE	0,16	0,51	0,09	5,76
FL	0,16	0,31	0,08	2,16
PHE	0,14	2,14	0,07	4,11
ANT	0,11	0,53	0,07	4,25
FLA	0,09	2,90	0,06	4,64
PYR	0,08	0,62	0,07	4,30
BaA	0,05	2,64	0,07	5,70
CHR	0,05	1,65	0,05	3,99
BbF	0,04	0,77	0,08	5,91
BkF	0,05	0,66	0,09	6,06
BaA	0,06	3,43	0,11	5,77
DahA	0,07	3,51	0,11	6,41
BghiP	0,07	0,63	0,13	17,46
IP	0,09	1,46	0,12	12,80

1.2 Estimation des pertes en HAP lors de l'étape de concentration

Selon les teneurs en HAP dans les échantillons, les extraits peuvent être concentrés par évaporation du solvant d'extraction à l'aide d'un évaporateur rotatif (Rotavapor® R-215, Büchi, Rungis, France) dans un bain chauffé à 40°C pendant 10-12 min ou d'un évaporateur sous flux d'azote (60°C, 15-20 min, 10 psi) de type Zymark TurboVap LV (Caliper Life Sciences, Roissy Charles de Gaulle, France). Le volume récupéré des extraits est approximativement compris entre 0,5 et 1 mL permettant une concentration des échantillons pouvant atteindre un facteur 50. Cette étape de concentration des extraits sous pression réduite et dans un bain thermostaté peut être source de pertes de composés, notamment à cause du transfert nécessaire de l'extrait dans le cas de l'évaporateur dont la verrerie n'est pas compatible avec celle de l'ASE. De plus, la productivité d'un rotavapeur est beaucoup plus faible par rapport à celle d'une station d'évaporation TurboVap qui peut procéder simultanément à l'évaporation de plusieurs dizaines d'échantillons. Les pertes éventuelles ont été estimées en évaporant une série de 5 solutions étalons équimolaires jusqu'à un volume d'environ 0,5-1 mL. Après évaporation, les solutions concentrées ont été reprises dans l'acétonitrile jusqu'au volume initial et analysées pour être comparées avec une solution témoin non évaporée. Comme le montre la Figure 23, les pertes lors de l'évaporation avec les deux types d'appareil sont du même ordre de grandeur et peuvent être considérées comme négligeables sauf pour le NAP qui est le HAP le plus volatil.

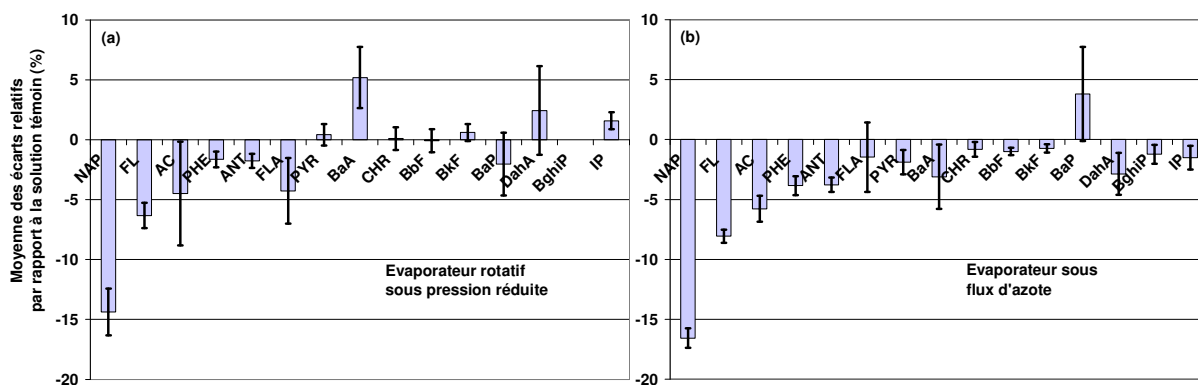


Figure 23 : Estimation des pertes en HAP (n=5 ; incertitude : $\pm 1\sigma$) liées à l'étape de concentration à l'aide (a) d'un évaporateur rotatif et (b) sous flux d'azote

Nous avons donc fait le choix de mener cette étape de concentration des extraits avec l'évaporateur sous azote puisqu'il présente des avantages en termes de gain de temps et de consommations moindres en verrerie et en solvant organique. Ces pertes par évaporation ont été considérées dans l'analyse quantitative par l'application d'un facteur de correction des concentrations.

1.3 Développement et optimisation d'une méthode d'extraction des HAP par liquide pressurisé

L'extraction est la première étape importante dans la récupération et la purification des HAP à partir de particules atmosphériques. Les méthodes d'extraction traditionnelles peuvent présenter plusieurs inconvénients : coûteuses en temps, laborieuses à mettre en place, sélectivité et/ou rendements d'extraction faibles. L'extraction accélérée par solvant (ASE) est une technique d'extraction par liquide pressurisé permettant d'extraire des échantillons solides ou semi-solides à l'aide de solvants liquides. Plusieurs facteurs contribuent à l'efficacité de l'extraction tels que le type de solvants, la température, le nombre d'étapes, le ratio liquide/solide et la nature des particules. L'ASE a été utilisée pour extraire les HAP à partir de différentes matrices incluant notamment sédiments, sols, particules atmosphériques, particules Diesel, cendres volantes (Popp *et al.*, 1997 ; Lundstedt *et al.*, 2000 ; Turrio-Baldassarri *et al.*, 2003 ; Godoi *et al.*, 2004 ; Perraudin *et al.*, 2005b). En général, l'ASE est autant efficace dans l'extraction des HAP à partir de ces matrices que la méthode Soxhlet sauf pour les particules Diesel (Turrio-Baldassarri *et al.*, 2003).

A cause des effets de matrice, la composition du solvant d'extraction utilisé en ASE peut avoir une influence significative sur les rendements d'extraction à partir d'échantillons réels. Pour les HAP retenus sur des particules atmosphériques et échantillonnés sur des filtres, le solvant d'extraction doit avoir une polarité optimale pour pénétrer le filtre et les particules afin d'extraire les composés d'intérêt. Cependant, selon Alexandrou *et al.* (2001), les différences de rendements d'extraction de HAP obtenus avec différents solvants ne sont pas le résultat d'extractions inefficaces mais plutôt de pertes liées à la reconcentration sous azote : en particulier, les faibles rendements observés avec l'acétonitrile pouvaient être le résultat d'un temps d'évaporation trop long et d'une température de chauffage trop élevée (38°C) de l'évaporateur sous flux d'azote. Nous avons tout de même fait le choix d'utiliser l'acétonitrile comme solvant d'extraction puisqu'il est aussi un de nos solvants d'élution en HPLC et évite ainsi une étape supplémentaire de transfert de solvant. Les pertes éventuelles en HAP lors de l'étape de concentration sous flux d'azote ont donc été évaluées.

Une large variété de températures, pressions et autres paramètres d'extraction, différents de ceux préconisés par le protocole de l'US EPA, sont aussi mentionnés dans la littérature (Berset *et al.*, 1999 ; Alexandrou *et al.*, 2001 ; Hawthorne *et al.*, 2002 ; Turrio-Baldassarri *et al.*, 2003 ; Godoi *et al.*, 2004 ; Rehwagen *et al.*, 2005 ; Ravindra *et al.*, 2006) selon les échantillons traités, ce qui nous a conduit à optimiser la méthode d'extraction à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences.

1.3.1 Analyse de criblage

Les essais d'extraction ont été réalisés à partir du matériau de référence SRM 1649a contenant naturellement des HAP dont 12 sont certifiés par le NIST et ont été considérés dans cette étude. Ainsi, nous pouvons considérer que la méthode d'extraction a été optimisée dans des conditions réalistes puisque les interactions HAP–substrat testées sont celles qui lient effectivement les HAP atmosphériques aux différents supports. Des extractions à partir de différentes masses de poussières ont tout d'abord été effectuées afin de déterminer la masse nécessaire pour obtenir des rendements d'extraction en accord avec le certificat d'analyse. A partir de 10 mg de poussières extraites, les rendements d'extraction sont proches de ceux obtenus avec une prise d'essai plus importante de 40 mg. On peut donc considérer qu'une masse de 10 mg est suffisante pour représenter de manière satisfaisante l'échantillon.

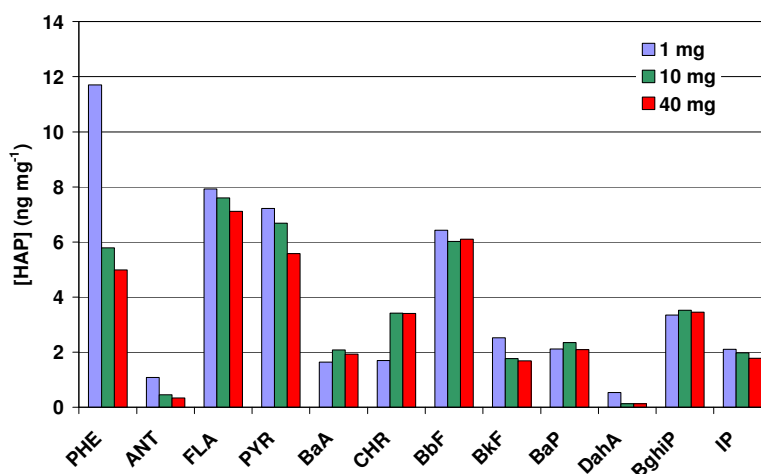


Figure 24 : Concentrations massiques en HAP certifiés par le NIST dans les poussières urbaines SRM 1649a en fonction de la prise d'essai

Dans un premier temps, un plan factoriel fractionnaire 2^{6-1} avec le facteur 6 aliasé à l'interaction du plus grand ordre a été utilisé pour déterminer les influences réelles des 6 facteurs d'extraction par liquide pressurisé vis-à-vis des variations des réponses (rendements d'extraction des HAP adsorbés sur les poussières urbaines). Les facteurs à étudier et les valeurs de leurs niveaux ont été présentés dans la Partie 2 (§6.2.1) (Tableau 5). La matrice d'expériences qui en découle est présentée dans le Tableau 15. Les essais ont été réalisés dans l'ordre prévu par la matrice et les valeurs des réponses sont notées pour chaque essai.

Tableau 15 : Matrice d'expériences

N°	Facteur						Rendement d'extraction (%)											
	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	DBahA	BghiP	IP
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	109	50	116	100	82	111	86	96	87	98	93	79
2	1	-1	-1	-1	-1	1	145	85	156	121	103	128	94	113	110	121	116	98
3	-1	1	-1	-1	-1	1	123	57	102	100	78	126	87	98	91	103	100	85
4	1	1	-1	-1	-1	-1	135	71	140	111	100	118	95	111	110	119	113	96
5	-1	-1	1	-1	-1	1	125	64	78	105	85	130	97	104	96	119	107	85
6	1	-1	1	-1	-1	-1	132	72	86	103	82	106	93	97	85	90	102	84
7	-1	1	1	-1	-1	-1	129	68	87	107	91	117	93	104	108	112	107	92
8	1	1	1	-1	-1	1	138	70	72	113	84	131	91	103	97	114	115	91
9	-1	-1	-1	1	-1	1	114	45	76	102	81	109	93	101	96	94	98	80
10	1	-1	-1	1	-1	-1	120	60	89	112	88	107	89	95	89	100	87	74
11	-1	1	-1	1	-1	-1	121	56	50	104	86	122	96	103	105	108	113	96
12	1	1	-1	1	-1	1	131	71	59	112	83	123	95	103	104	119	116	95
13	-1	-1	1	1	-1	-1	131	64	107	115	87	131	94	105	100	93	101	87
14	1	-1	1	1	-1	1	154	132	90	124	93	139	103	103	98	159	124	90
15	-1	1	1	1	-1	1	120	50	86	106	72	132	86	100	90	103	106	86
16	1	1	1	1	-1	-1	124	67	72	112	82	125	94	106	100	120	114	91
17	-1	-1	-1	-1	1	1	122	58	73	102	78	133	88	95	87	105	99	12
18	1	-1	-1	-1	1	-1	123	60	74	104	77	117	88	97	85	91	101	84
19	-1	1	-1	-1	1	-1	114	50	64	98	77	97	87	92	86	87	91	74
20	1	1	-1	-1	1	1	130	70	84	114	90	121	93	107	102	105	114	92
21	-1	-1	1	-1	1	-1	112	53	73	101	78	117	87	93	85	85	90	77
22	1	-1	1	-1	1	1	133	76	86	110	89	115	93	103	95	108	111	87
23	-1	1	1	-1	1	1	114	48	62	97	78	103	85	94	93	101	101	12
24	1	1	1	-1	1	-1	126	73	80	114	90	123	90	102	108	107	112	94
25	-1	-1	-1	1	1	-1	107	47	70	94	71	102	81	89	78	89	85	70
26	1	-1	-1	1	1	1	128	62	73	113	84	121	89	102	98	118	106	85
27	-1	1	-1	1	1	1	111	46	73	98	80	113	84	95	89	98	101	83
28	1	1	-1	1	1	-1	136	81	75	113	90	136	93	107	104	124	115	96
29	-1	-1	1	1	1	1	114	69	69	103	78	141	87	97	86	112	102	80
30	1	-1	1	1	1	-1	128	76	87	105	77	129	88	97	86	87	104	83
31	-1	1	1	1	1	-1	101	66	89	108	86	131	89	100	99	104	106	87
32	1	1	1	1	1	1	135	85	83	112	81	125	89	100	89	101	111	85

a₁ : température ; a₂ : pression ; a₃ : durée de la phase statique ; a₄ : volume de rinçage ; a₅ : temps de purge ; a₆ : nombre de cycles

Le diagramme de Pareto permet de classer hiérarchiquement les effets (en valeur absolue) de chacun des facteurs et interactions d'ordre 2 analysés (Figure 25a). Cependant il est difficile de prendre des décisions à partir de cette représentation car le choix de la limite entre les coefficients influents et ceux qui ne sont pas significatifs n'est pas évident. On s'aide donc d'un diagramme de Daniel : les coefficients statistiquement non significatifs suivent une distribution normale, ils sont assimilés aux erreurs expérimentales et s'alignent sur la droite de Henry. Les coefficients statistiquement significatifs s'écartent de la distribution normale et de la droite de Henry. On distingue alors deux populations : les effets non significatifs et ceux qui sont à prendre en compte (Figure 25b).

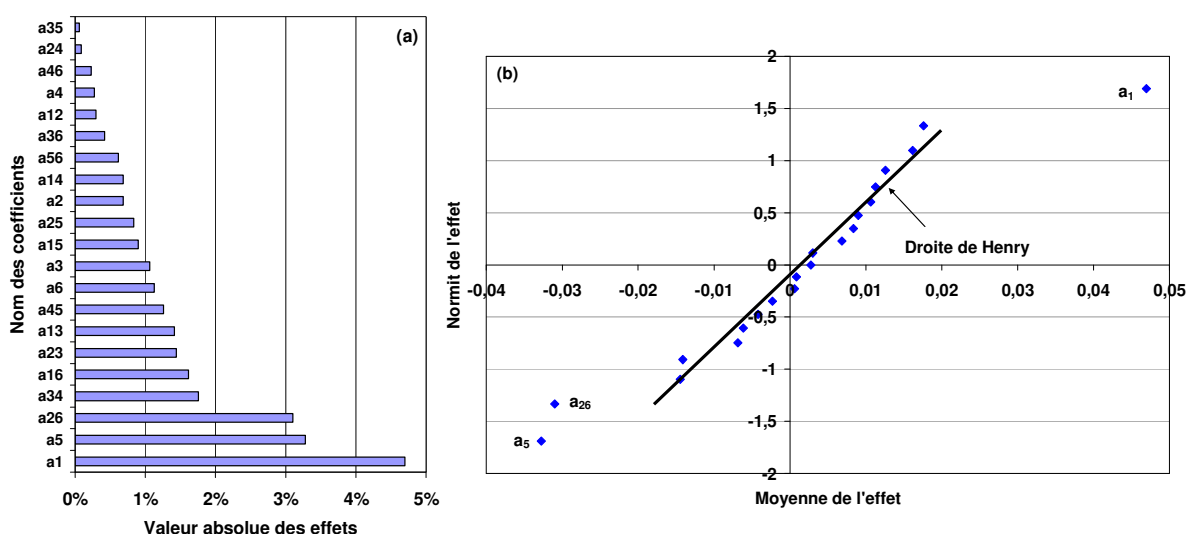


Figure 25 : Diagrammes (a) de Pareto et (b) de Daniel pour l'extraction des HAP

L'examen des diagrammes de Pareto et de Daniel montre qu'il faut retenir deux facteurs et une interaction influents : la température (a_1), le temps de purge (a_5) et l'interaction entre la pression et le nombre de cycles (a_{26}). Les autres facteurs et les autres interactions sont très faibles.

La température

En théorie, la solubilité d'un composé organique dans un solvant donné augmente avec la température de ce dernier. L'augmentation de la température peut affaiblir les interactions entre les analytes et la matrice causées par les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène. Elle diminue aussi la viscosité des solvants permettant une meilleure pénétration dans la matrice et accélère la vitesse de diffusion des analytes de la matrice vers le solvant. La Figure 26 montre l'effet de la température d'extraction sur les rendements d'extraction entre 100 et 150°C. Elle a un effet positif sur la totalité des rendements d'extraction avec une amélioration qui peut atteindre

jusqu'à 10% dans le cas de l'ANT. Après optimisation, 150°C a donc été retenu comme température opératoire.

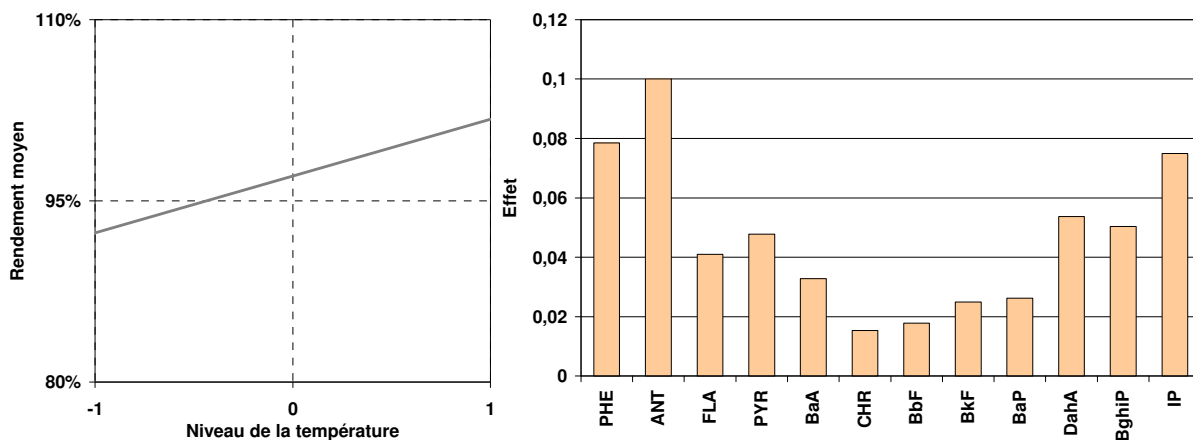


Figure 26 : Effets moyen et individuels de la température sur l'efficacité d'extraction des HAP

Le temps de purge

Le temps de purge contrôle la durée pendant laquelle la cellule est purgée sous flux d'azote en fin d'extraction afin d'éliminer toutes les traces de solvant et d'analytes de la cellule vers le flacon de récupération. Ce paramètre a un effet négatif sur l'ensemble des rendements d'extraction des HAP probablement lié à une perte par évaporation.

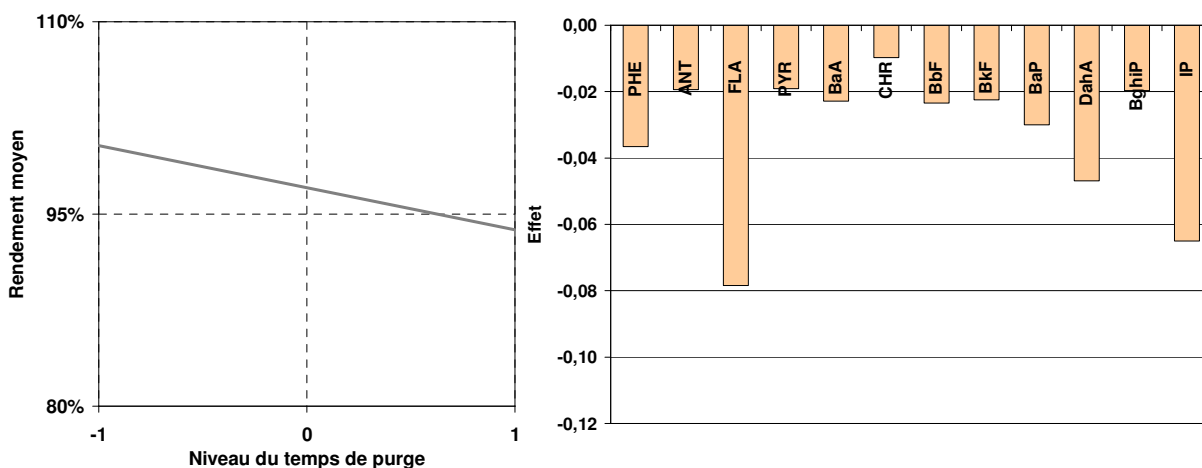


Figure 27 : Effets moyen et individuels du temps de purge sur l'efficacité d'extraction des HAP

L'interaction {pression – nombre de cycles}

Les interactions d'ordre 2 entre les différents paramètres n'influencent pas significativement le procédé d'extraction sauf l'interaction entre la pression et le nombre de cycles comme le montre la Figure 28. Cette interaction d'ordre 2 possède un effet négatif sur l'ensemble des HAP étudiés.

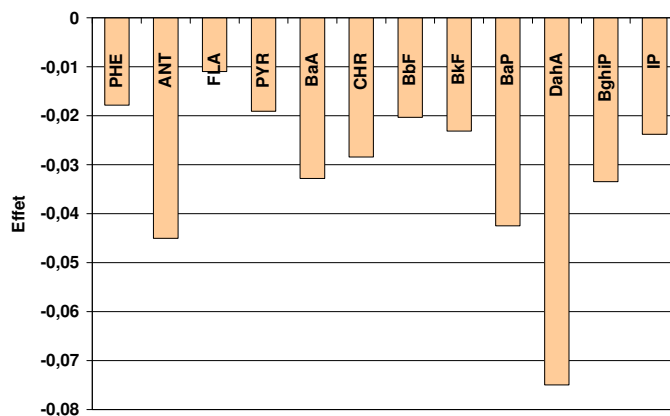


Figure 28 : Effets individuels de l'interaction entre la pression et le nombre de cycles sur l'efficacité d'extraction des HAP

Pour des raisons techniques, nous avons limité l'extraction à un seul cycle. L'application d'une pression élevée sur le solvant d'extraction permet de conserver ce dernier sous sa forme liquide. La pression possède un effet négatif sur l'extraction des HAP les plus volatils (du PHE au FLA) et au contraire un effet positif sur l'extraction des HAP les moins volatils (du BkF à l'IP). Nous avons donc retenu une valeur de pression intermédiaire de 2000 psi.

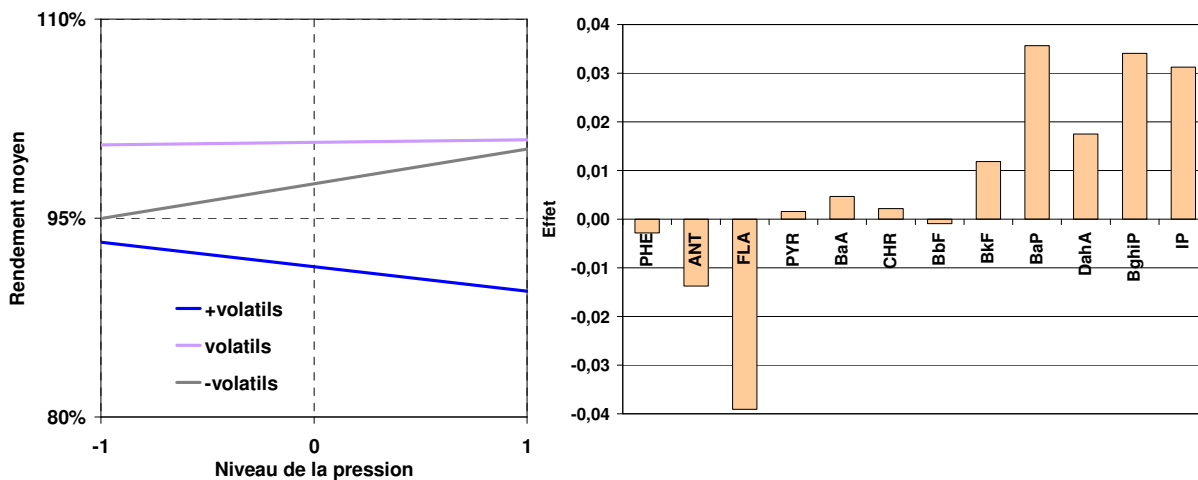


Figure 29 : Effets moyen et individuels de la pression sur l'efficacité d'extraction des HAP

Les autres facteurs (temps d'extraction statique, volume de rinçage) possèdent des effets non significatifs sur les rendements d'extraction des HAP et ont donc été fixés de manière à économiser des solvants et du temps.

1.3.2 Plan complémentaire pour le second degré

Le plan d'expériences examiné précédemment a permis le criblage des facteurs et la mise en évidence des plus influents sur la réponse, à savoir la température et le temps de purge. On peut avoir une bonne modélisation de leurs influences en faisant appel à des modèles mathématiques

du second degré que sont les plans pour surface de réponse. Pour les deux facteurs a_1 et a_5 , le modèle mathématique est de la forme suivante :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_5x_5 + a_{15}x_1x_5 + a_{11}x_1^2 + a_{55}x_5^2 + e$$

où :

- y : rendement moyen d'extraction ;
- a_0 : constante ;
- e : écart entre les réponses mesurées et le modèle mathématique postulé.

On utilise un plan de Doehlert (points expérimentaux situés aux sommets d'un hexagone régulier avec un point au centre, Figure 30) pour réaliser des expériences complémentaires, les autres facteurs étant fixés à leur valeur optimisée. Le Tableau 16 est la traduction, sous forme de matrice d'expériences, de la Figure 30.

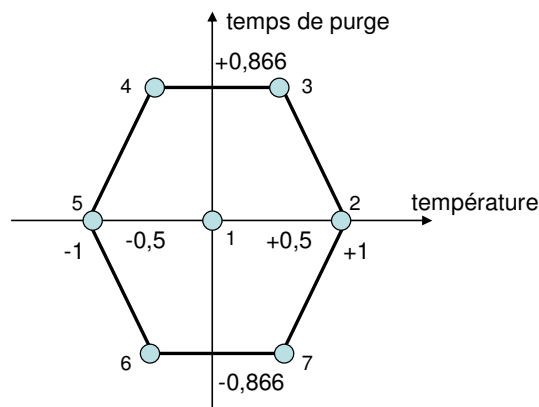


Figure 30 : Plan de Doehlert pour l'étude de 2 facteurs

Tableau 16 : Plan d'expériences complémentaire

Essai n°	Température (°C)	Temps de purge (s)	Rendement d'extraction moyen (%)
1	125	170	92
2	150	170	109
3	137	283	88
4	112	283	89
5	100	170	81
6	112	57	97
7	137	57	107

Les coefficients du modèle sont calculés à l'aide du logiciel Igor Pro 6.05 (Wavemetrics) :

$$y = 0,894970 - 0,002603x_1 + 0,001547x_5 - 0,000025x_1x_5 + 0,000047x_1^2 + 0,000003x_5^2$$

L'analyse de la variance permet de calculer le coefficient de détermination R^2 . Cette statistique est le rapport de la somme des carrés des réponses calculées (corrigées de la moyenne) à la somme des carrés des réponses mesurées (corrigées de la moyenne).

Dans notre cas :

$$R^2 = \frac{5,75\%}{6,33\%} = 0,9075$$

R^2 est proche de 1 donc le modèle représente bien les réponses mesurées. On peut encore s'assurer qu'il ne reste pas un peu d'information structurée dans les résultats en examinant le graphique des résidus. On porte la valeur des résidus en fonction des réponses prévues (Figure 31). Les points semblent bien répartis au hasard indiquant qu'il ne reste probablement plus rien à extraire des données.

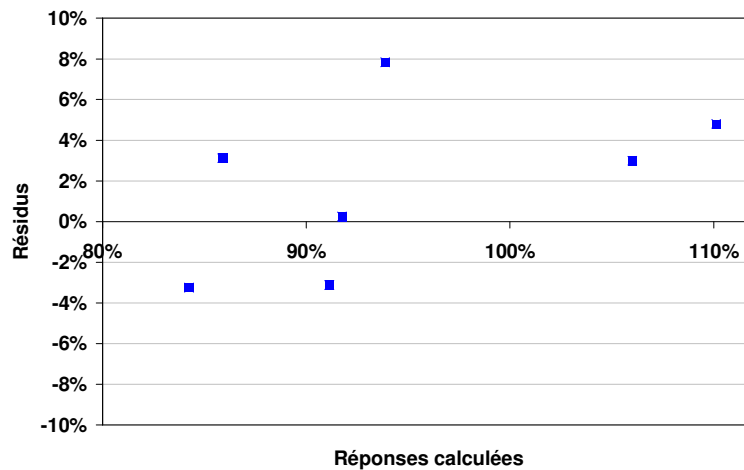


Figure 31 : Diagramme des résidus

Le modèle déterminé permet de tracer la surface de réponse correspondante (Figure 32). On constate que l'objectif d'un rendement d'extraction moyen maximum est atteint en fixant le niveau haut de la température avec le niveau bas du temps de purge et que l'optimum se situe vraisemblablement en dehors des limites techniques imposées par l'instrument.

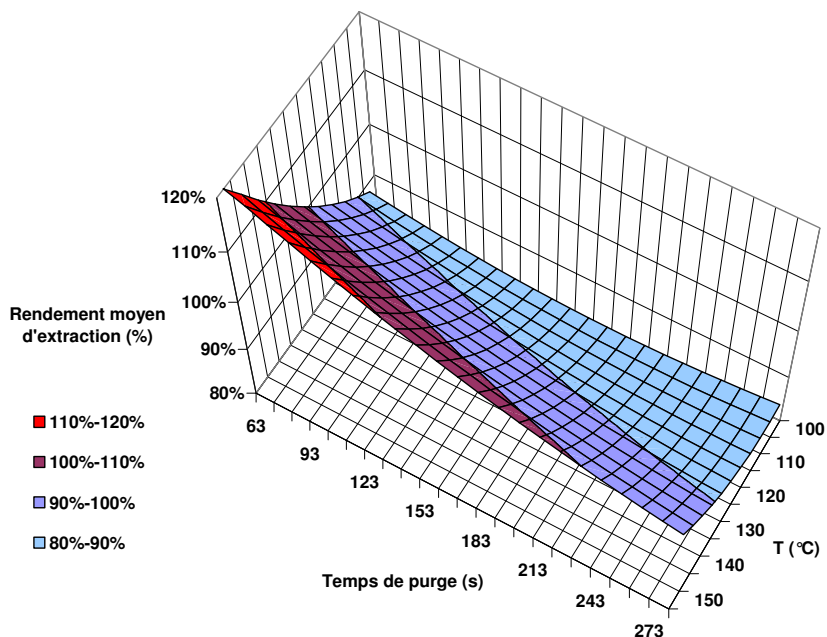


Figure 32 : Surface de réponse du rendement moyen d'extraction des HAP étudiés

Finalement, nous avons retenu les conditions d'extraction optimales suivantes : température = 150°C ; pression = 2000 psi ; temps d'extraction statique = 1 min ; volume de rinçage = 60% ; temps de purge = 40 s ; nombre de cycles statiques = 1.

1.3.3 Evaluation des rendements d'extraction

1.3.3.1 A partir de particules NIST

L'utilisation de particules certifiées possédant des propriétés physico-chimiques proches de celles prélevées sur le terrain est nécessaire pour valider complètement le procédé analytique développé. Les poussières urbaines SRM 1649a ont donc été utilisées afin de déterminer les rendements d'extraction et la reproductibilité du procédé d'extraction pour chaque HAP certifié. Le certificat d'analyse est fourni avec les échantillons (Annexe 4). Environ 10 mg de particules ont été extraites dans chaque essai. Dans les conditions d'extraction décrites précédemment, nous obtenons les rendements d'extraction reportés sur la Figure 33.

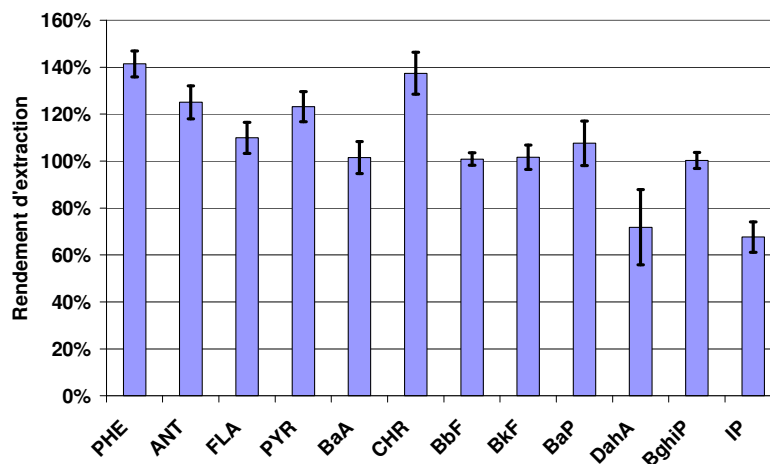


Figure 33 : Rendements d'extraction obtenus à partir des poussières urbaines SRM 1649a certifiées par le NIST (n=7 ; incertitude : $\pm 1\sigma$)

Les concentrations mesurées en HAP sont globalement en bon accord avec celles certifiées par le NIST. En effet, les rendements d'extraction obtenus sont pour la plupart assez proches de 100% sauf pour le PHE, l'ANT, le PYR et le CHR qui possèdent systématiquement des rendements supérieurs à 120%. Ces valeurs de rendements d'extraction ont donc été considérées dans l'analyse quantitative des HAP. Ce phénomène a déjà été observé par Turrio-Baldassarri *et al.* (2003) et Perraudin *et al.* (2005b) qui ont aussi mesuré des concentrations en HAP supérieures à celles certifiées dans des particules Diesel. Dans ces travaux, cette surestimation ne peut s'expliquer par une contamination des échantillons puisque les niveaux de blancs sont négligeables. Sachant que seulement quatre HAP ont des concentrations qui excèdent significativement les valeurs de référence, les différences observées ne peuvent être dues à une meilleure efficacité de notre méthode d'extraction. L'incertitude liée à l'établissement des courbes d'étalonnage peut éventuellement expliquer ces résultats. Les rendements d'extraction pour les HAP les plus lourds (DahA et IP) sont quant à eux inférieurs à 100%. La polarité de l'acétonitrile n'est peut être pas assez bien adaptée pour l'extraction de ces HAP les plus apolaires. Dans tous les cas, la reproductibilité de la méthode d'extraction est bonne avec des coefficients de variation majoritairement inférieurs à 10% sur l'ensemble des 7 essais.

1.3.3.2 A partir de filtres dopés

Les rendements d'extraction (avec les paramètres optimisés) de l'ensemble des 16 HAP étudiés ont aussi été mesurés à partir d'une série de 7 filtres dopés à l'aide d'une solution étalon de concentrations connues. Pour chaque essai, un volume de 10 μ L d'une solution étalon a été déposé à l'aide d'une micro-seringue (10 μ L, Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Allemagne) sur un filtre en fibres de quartz vierge ($\varnothing = 47$ mm, PALLFLEX, VWR, Fontenay-sous-Bois, France).

Les filtres ainsi dopés sont laissés sous une hotte à flux laminaire pendant 1 h afin d'éliminer le solvant par évaporation. Cette méthode de détermination des rendements d'extraction n'est pas très juste, car il n'est pas tenu compte des liens qui unissent les HAP aux particules. Les rendements d'extraction obtenus sont présentés sur la Figure 34.

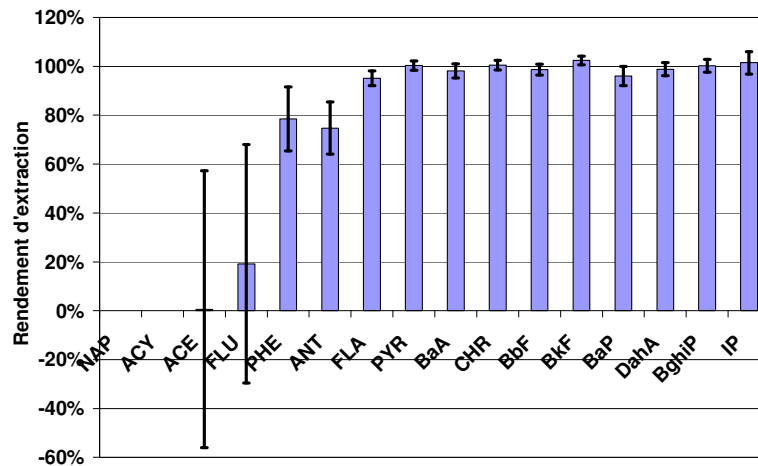


Figure 34 : Rendements d'extraction obtenus à partir de filtres dopés (n=7 ; incertitude : $\pm 1\sigma$)

Les rendements d'extraction sont proches de 100% pour les HAP les plus lourds (du FLA à l'IP). Pour les HAP de plus faibles masses, les rendements d'extraction sont plus faibles à cause probablement de la perte par volatilisation de ces composés après dopage des filtres. Les HAP les plus légers comme le NAP ou l'ACY sont ainsi totalement absents des extraits. Si l'on compare les rendements de ces essais avec ceux obtenus à partir des particules certifiées, on remarque que les HAP les plus lourds sont plus difficiles à extraire à partir des particules. Ceci met bien en évidence la présence d'interactions fortes entre les HAP et la matière particulaire, et la probable présence des HAP au sein même de la matrice et pas seulement en surface dans le cas des particules certifiées.

1.4 Blancs de laboratoire

Après conditionnement des filtres (calcination des filtres à 500°C pendant une nuit), la méthode analytique complète (extraction, évaporation, analyse) a été appliquée à 5 filtres en fibres de quartz vierges. L'analyse de ces blancs permet d'évaluer le niveau de contamination global des échantillons durant la phase d'analyse au laboratoire. Un blanc du solvant a aussi été effectué. Dans le Tableau 17 sont présentées les quantités de HAP exprimées en pg cm^{-2} de filtre.

Tableau 17 : Concentrations moyennes en HAP (pg cm⁻²) mesurées dans les blancs de laboratoire (n=5)

Analyte	Ce travail	Leoz-Garziandia, 2000 ^a
NAP	50,8	-
ACE	1,1	-
FL	13,4	-
PHE	16,9	40,7
ANT	6,4	< 0,2
FLA	4,5	10,7
PYR	4,3	3,4
BaA	0,7	< 0,4
CHR	2,1	2,4
BbF	1,0	1,3
BkF	0,3	< 0,3
BaP	0,2	< 0,4
DahA	< 0,9	< 0,2
BghiP	< 0,7	< 0,2
IP	< 6,2	< 0,2

^a blanc de filtres (fibres de quartz, Ø = 10,1 cm) à l'ASE dans le dichlorométhane (n = 8).

On remarque la présence systématique de la plupart des HAP mais à des niveaux différents. Les quantités trouvées pour les HAP les plus légers (du NAP au FLA) sont relativement importantes et du même ordre de grandeur que celles obtenues sur les échantillons réels. Compte tenu, d'une part, des résultats des blancs, et d'autre part, de la volatilité importante de ces composés habituellement prélevés dans la phase gazeuse, les résultats obtenus pour ces composés n'ont pas été pris en compte dans l'exploitation des données. Concernant les HAP les plus lourds (de l'ANT à l'IP), les niveaux de blancs restent très faibles et négligeables pour l'analyse de ces HAP dans l'air ambiant. En effet, les quantités mesurées pour ces HAP sont inférieures à 0,5 ng comme préconisé par la IV^{ème} directive fille pour des prélèvements à bas débit. Les concentrations mesurées dans les échantillons réels seront corrigées de ces niveaux de blancs. Ces derniers sont assez proches de ceux retrouvés dans la méthode analytique utilisée par l'INERIS (Leoz-Garziandia, 2000).

1.5 Application de la méthode à des échantillons réels

Les prélèvements de PM_{2,5} menés en 2008 et 2009 ont permis d'étudier la contamination de la zone urbaine de Douai pendant deux années successives et de comparer les concentrations mesurées avec d'autres zones. Les concentrations mesurées se trouvent en Annexe 5. Les profils de concentration obtenus ne sont pas identiques pour tous les HAP. En effet, les proportions de ces molécules varient en fonction de la période de l'année. Des molécules traceurs de sources spécifiques peuvent être mises en évidence. La Figure 35 présente les concentrations atmosphériques totales en HAP particuliers sur la période 2008-2009. Ces concentrations représentent la somme des concentrations individuelles des 11 HAP quantifiés dans ces travaux. Les concentrations en BaP, qui reste le HAP le plus étudié, varient entre 0,01 et 0,19 ng m⁻³

durant les étés 2008 et 2009 et entre 0,34 et 5,71 ng m⁻³ durant l'hiver 2008-2009. Le BaP est un excellent traceur des HAP totaux avec un coefficient de corrélation très élevé ($R^2 = 0,98$) (Figure 35).

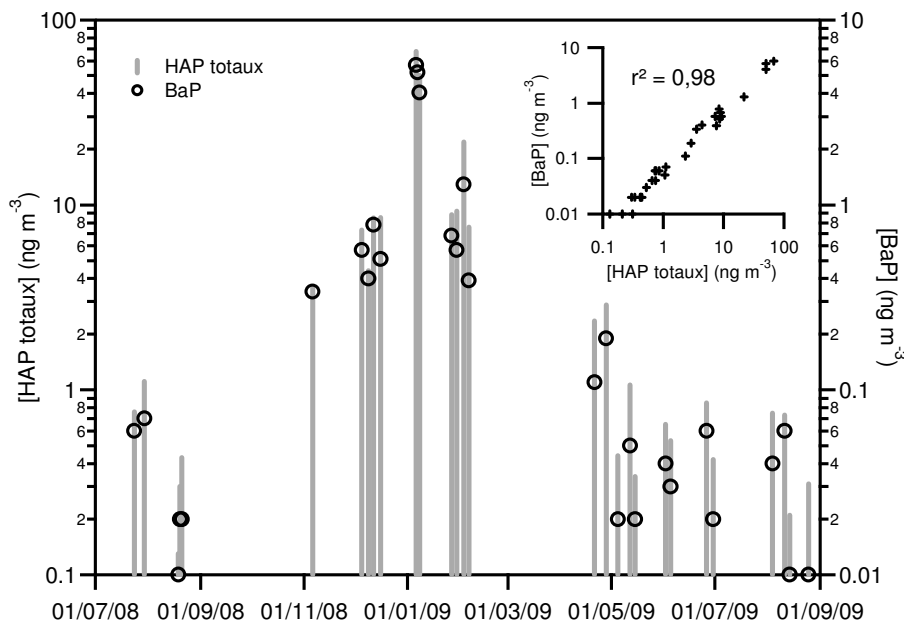


Figure 35 : Concentrations totales en HAP et en BaP sur le site de fond urbain de Douai (2008-2009)

Les concentrations totales en HAP (0,1-2,9 ng m⁻³ durant les étés 2008 et 2009 et 3,6-67,7 ng m⁻³ durant l'hiver 2008-2009) sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans d'autres zones urbaines telles que Munich (Kiss *et al.*, 1998), Duisbourg, Prague, Amsterdam, Helsinki, Barcelone, Athènes (Saarnio *et al.*, 2008) et Denver (Dutton *et al.*, 2009) mais inférieures à celles mesurées à Santiago du Chili (Didyk *et al.*, 2000) ou New Delhi (Sharma *et al.*, 2007) qui peuvent atteindre plusieurs centaines de ng m⁻³ (Tableau 18).

Tableau 18 : Concentrations totales en HAP particulières en milieu urbain (ng m⁻³)

Sites	Périodes de prélèvements	Σ HAP	Références
Fond urbain			
Kuala Lumpur (Malaisie)	mars-décembre 2001	3,10±2,92	Omar <i>et al.</i> , 2006
Munich (Allemagne)	septembre-décembre 1995	3,1-40	Kiss <i>et al.</i> , 1998
Bursa (Turquie)	août 2004-mai 2005	44±39	Tasdemir & Esen, 2007
Taiwan	février 2004-janvier 2005	76,59	Fang <i>et al.</i> , 2006
La Plata (Argentine)	1999-2002	7,260	Rehwagen <i>et al.</i> , 2005
Duisbourg (Allemagne)	automne 2002	11,4	
Prague (République tchèque)	hiver 2002-2003	39,1	
Amsterdam (Pays-Bas)	hiver 2003	6,60	
Helsinki (Finlande)	printemps 2003	2,48	Saarnio <i>et al.</i> , 2008
Barcelone (Espagne)	printemps 2003	2,74	
Athènes (Grèce)	été 2003	1,46	
Heraklion (Crète)	octobre 2001	5,768-37,055	Tsapakis & Stephanou, 2003
Beijing (Chine)	novembre 2001-février 2002	1253-873	Xie <i>et al.</i> , 2003
Araraquara (Brésil)	août 2002	13,4-94,0	Godoi <i>et al.</i> , 2004
New Delhi (Inde)	hiver 2003	1168,83	Sharma <i>et al.</i> , 2007

Naples (Italie)	septembre 1996	72,41	Caricchia <i>et al.</i> , 1999
Séoul (Corée du Sud)	mars–décembre 1993	7,74–265	
Bangkok (Thaïlande)	1993–1994	4,97–74,0	
Hong Kong (Chine)	janvier–décembre 1993	2,60–28,1	Panther <i>et al.</i> , 1999
Jakarta (Indonésie)	décembre 1992–décembre 1993	13,3–177	
Melbourne (Australie)	janvier 1993–décembre 1993	1,68–21,53	
Hong Kong (Chine)	novembre 2000–mars 2001	3,81–296,56	Guo <i>et al.</i> , 2003a
Munich (Allemagne)	1996–1998	1,67–15,13	Schnelle-Kreis <i>et al.</i> , 2001
Athènes (Grèce)	juillet 2000	4,94	Mandalakis <i>et al.</i> , 2002
Chicago (Etats-Unis)	juin–octobre 1995	27,5	Vardar <i>et al.</i> , 2004
Santiago (Chili)	juillet 2000	33,73	Del Rosaria Sienna <i>et al.</i> , 2005
Denver	juillet 2002–décembre 2003	1,39	Dutton <i>et al.</i> , 2009
Tampa Bay (Etats-Unis)	31 Mai 2002	47±9	Poor <i>et al.</i> , 2004
Brisbane (Australie)	juin–juillet 2002	5,955±1,526	Lim <i>et al.</i> , 2005
Londres (Royaume-Uni)	1985–1986	19,2	Baek <i>et al.</i> , 1992
Mumbai (Inde)	hiver 1996	21–42	Venkataraman <i>et al.</i> , 1999
Birmingham (Royaume-Uni)	été	0,27±0,19	Smith & Harrison, 1996
Philadelphie (Etats-Unis)	hiver 2000	4,1	Li <i>et al.</i> , 2006
Santiago (Chili)	1991	1888	Didyk <i>et al.</i> , 2000

Une forte variation saisonnière peut être observée sur le site de fond urbain de Douai avec un ratio hiver/été des concentrations moyennes totales en HAP de 17 qui reste une valeur élevée par rapport aux ratios généralement calculés et compris entre 4 et 10 (Kiss *et al.*, 1998 ; Carrichia *et al.*, 1999). Ces variations saisonnières sont en accord avec celles déjà montrées par d'autres auteurs (Carrichia *et al.*, 1999 ; Marchand *et al.*, 2004 ; Del Rosaria Sienna *et al.*, 2005 ; He *et al.*, 2006 ; Huang *et al.*, 2006). La forte variation saisonnière peut être liée à des effets cumulatifs issus de plusieurs processus :

- premièrement, l'accroissement des émissions primaires liées à la combustion durant l'hiver et notamment celles du chauffage domestique (Rogge *et al.*, 1993d, 1997) ;
- deuxièmement, le déplacement de la partition gaz/particules vers la phase particulaire induit par la diminution des températures (Pankow & Bildeman, 1992) ;
- enfin, les processus de dégradation moins prononcés en hiver, amenant à une accumulation de composés réactifs (Nadal *et al.*, 2006).

Le premier processus se voit clairement sur l'évolution du ratio $\Sigma_{\text{HAP}}/\text{PM}_{2,5}$ entre les saisons, avec une valeur 9 fois supérieure en hiver à celle de l'été, indiquant un impact fort des sources de combustion sur la composition des aérosols durant l'hiver.

Pour la deuxième cause possible, des températures moyennes de -5,9°C et 24,9°C ont par exemple été mesurées durant des prélèvements journaliers en hiver et en été respectivement. Néanmoins, la partition gaz/particules n'apparaît pas comme un facteur fondamental gouvernant

les concentrations en HAP sauf pour les plus volatils (de l'ANT au PYR). Ainsi, le ratio hiver/été des concentrations moyennes totales en HAP (excepté l'ANT, le FLA et le PYR) est de 16 et donc proche de celui calculé en considérant l'ensemble des HAP. La partition gaz/particules n'apparaît donc pas comme un facteur significatif sur les variations saisonnières des concentrations en HAP.

Enfin le phénomène de réactivité peut être illustré en considérant l'évolution des concentrations en BaP et BaA sachant que ces deux composés peuvent être considérés comme étant les HAP les plus réactifs en phase particulaire (Kamens *et al.*, 1990). Dans notre cas, le BaP et le BaA présentent les ratios hiver/été les plus élevés (25 et 34 respectivement) alors que les autres HAP sont caractérisés par des ratios hiver/été compris entre 9 et 23. Cette variabilité entre les HAP réactifs et ceux un peu moins réactifs reflètent l'impact des processus de dégradation sur les variations saisonnières des concentrations totales en HAP. Cependant, les dégradations chimiques se déroulant durant le prélèvement des échantillons ne peuvent être négligées. Des résultats obtenus par Tsapakis & Stephanou (2003) ont montré que 27% de la concentration totale en HAP particulaire peuvent être perdus à cause de la dégradation avec l'ozone durant l'échantillonnage (prélèvement haut débit ; 24 h ; concentration moyenne en ozone : $124 \mu\text{g m}^{-3}$), et de 42 à 55% pour le BaP. Cependant, dans une atmosphère caractérisée par de faibles niveaux en ozone ($58 \mu\text{g m}^{-3}$), les pertes induites par réactivité n'affectent pas de manière significative les concentrations en HAP particulières et en BaP lors de prélèvements à haut débit pendant 24 h. Comme pour ce travail, les concentrations moyennes en ozone de $6,8 \mu\text{g m}^{-3}$ en hiver et $60,0 \mu\text{g m}^{-3}$ en été durant nos périodes d'échantillonnage ne devraient pas être affectées significativement les concentrations en HAP. De plus, comme le montre la Figure 36, aucune corrélation ne peut être trouvée entre les concentrations relatives en BaP et les concentrations en ozone comme l'a déjà observé Marchand *et al.* (2004) lors de campagnes de prélèvements dans des vallées alpines. Donc les réactions entre les HAP et l'ozone durant l'échantillonnage n'apparaissent pas comme un facteur fondamental gouvernant les concentrations en HAP.

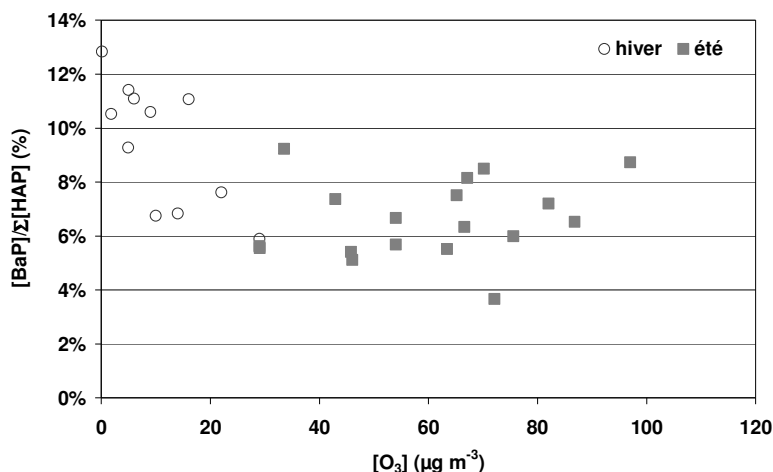


Figure 36 : Concentration relative en BaP en fonction de la concentration en ozone

Compte tenu du fait que les HAP sont émis par de nombreuses sources, plusieurs études durant les 30 dernières années se sont focalisées sur la détermination de profils chimiques des HAP caractéristiques d'un type d'émission (Li & Kamens, 1993). Ces études aboutissent à de nombreuses observations dans lesquelles des relations entre les abondances individuelles des HAP sont considérées comme spécifiques d'une source. Les résultats acquis au cours des campagnes de prélèvement permettent ainsi une analyse des profils afin de les confronter aux données bibliographiques. Différentes approches existent pour réaliser cette étude :

- l'étude des profils ou des contributions relatives des différents HAP à la concentration totale ;
- le calcul des rapports entre certains HAP.

Les profils des HAP ont été calculés avec les moyennes journalières de chaque HAP et la somme de la totalité des HAP pour chaque jour de prélèvement (Figure 37). Les HAP les plus abondants quantifiés dans les échantillons de PM_{2,5} sont le PYR, le BaA, le CHR, le BbF, le BghiP et l'IP avec des concentrations totales variant entre 0,1 et 46,5 ng m⁻³ et représentant de 68,7 à 90,4% des HAP totaux. La part de chaque HAP au cours du temps est à peu près constante sauf pour les plus légers (FLA, ANT et PYR). Ceci est dû à la forte tension de vapeur du PYR et du FLA comme expliqué auparavant, rendant ces composés beaucoup plus sensibles aux variations de température, et aux niveaux mesurés proches de ceux des blancs pour l'ANT.

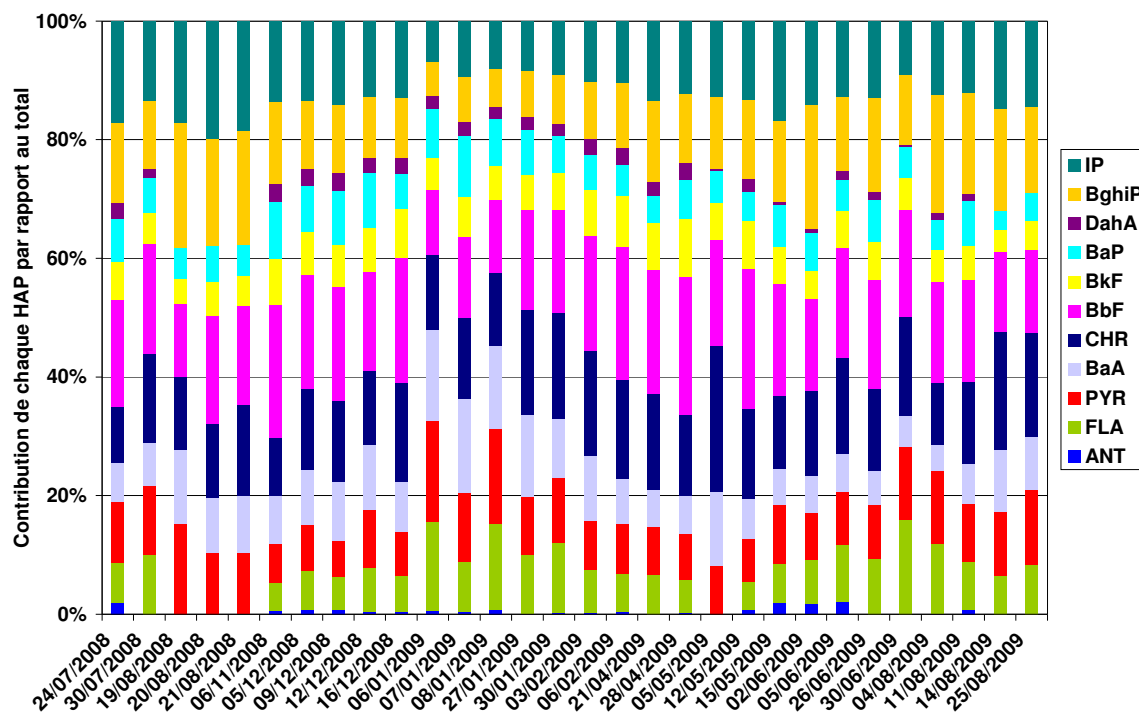


Figure 37 : Profil de la phase particulaire en HAP sur le site de fond urbain de Douai (2008-2009)

En milieu urbain et péri urbain, les principales sources de HAP sont les véhicules et le chauffage domestique, source dont la contribution augmente significativement l'hiver et peut être considérée comme négligeable en été. Les émissions des véhicules essence sont caractérisées par la présence de HAP à plus hautes masses moléculaires que ceux mesurés dans les échappements Diesel, notamment le BghiP (Li & Kamens, 1993 ; Rogge *et al.*, 1993a). Les émissions Diesel sont généralement distinguées des émissions essence par des concentrations plus importantes en BbF, BkF et CHR (Li & Kamens, 1993 ; Rogge *et al.*, 1993a ; Li *et al.*, 1996). La signature chimique en HAP des aérosols issus de la combustion du bois présente aussi des proportions importantes en BbF, BkF et CHR mais dans une moindre mesure par rapport aux émissions Diesel. La séparation des profils résultant des émissions Diesel et de la combustion du bois est ainsi relativement difficile et nécessiterait des modélisations qui vont au-delà de ce travail de thèse. Une étude qualitative peut tout de même être menée en prenant en compte la contribution de HAP spécifiques ou de groupes de HAP.

Plusieurs études rapportent que le ratio $[IP]/([IP]+[BghiP])$ dépend de la source de combustion. Les valeurs documentées de ce ratio sont de 0,18 pour les échappements essence ; 0,37 pour les particules Diesel (Kavouras *et al.*, 1999 ; Pio *et al.*, 2001a ; Del Rosaria Sienra *et al.*, 2005) ; 0,56 pour les suies de charbon (Pio *et al.*, 2001a) et 0,62 pour les émissions de bois brûlés (Gogou *et al.*, 1996). Kavouras *et al.* (2001) utilisent un ratio compris entre 0,35 et 0,70 pour indiquer les émissions Diesel. Dans nos travaux, la valeur moyenne de ce ratio semble constante : $0,50 \pm 0,05$.

Elle souligne l'influence sur les émissions en HAP des deux sources que sont le chauffage domestique et les émissions Diesel sans pouvoir les différencier. Le ratio $[BaP]/[BghiP]$ a été proposé également comme un moyen possible de différencier les émissions véhiculaires et la combustion du charbon avec des valeurs de $[BaP]/[BghiP]$ comprises entre 0,30 et 0,78 associées aux émissions automobiles et des valeurs comprises entre 0,9 et 6,6 associées à la combustion du charbon (Simcik *et al.*, 1999). Dans nos travaux, la valeur moyenne de ce ratio, de $0,58 \pm 0,32$ observé sur le site de fond urbain de Douai confirme l'importance des émissions véhiculaires. Cette valeur est proche de celles déjà rapportées pour d'autres atmosphères urbaines (Tableau 19). Le ratio $[IP]/[BghiP]$ est aussi utilisé pour évaluer la contribution des émissions véhiculaires. La valeur moyenne de ce ratio sur le site de fond urbain de Douai vaut $1,01 \pm 0,18$. Carrichia *et al.* (1999) ont rapporté des valeurs proches de 0,4 et 1 respectivement pour des émissions associées aux moteurs essence et Diesel. Il est cependant conseillé d'utiliser cette méthode des ratios avec précaution car il est souvent difficile de faire un choix entre plusieurs sources. Par ailleurs, les ratios peuvent être modifiés par des conditions atmosphériques favorisant ou non la réactivité des HAP (Kim *et al.*, 2009) ou par des artéfacts de prélèvement comme l'ont montré Tsapakis & Stephanou (2003).

Tableau 19 : Comparaison des ratios $[BaP]/[BghiP]$ et $[IP]/[BghiP]$

Lieu de prélèvement	Saison	$[BaP]/[BghiP]$	$[IP]/[BghiP]$	Référence
Douai, France	été	$0,39 \pm 0,11$	$1,01 \pm 0,18$	Ce travail
	hiver	$0,87 \pm 0,32$	$1,14 \pm 0,11$	
Séoul, Corée du Sud	4 saisons	0,79	1,12	Park <i>et al.</i> , 2002
Séoul, Corée du Sud	mars – déc. 1993	1,41	0,95	Panther <i>et al.</i> , 1999
Hong Kong, Chine	janv. – déc. 1993	0,63	1,00	Panther <i>et al.</i> , 1999
Naples, Italie	été	0,53	0,88	Caricchia <i>et al.</i> , 1999
Copenhague, Danemark	hiver	0,55	0,56	Nielsen <i>et al.</i> , 1996
Birmingham, Royaume-Uni	été	0,30	0,55	Smith & Harrison, 1996
	hiver	0,38	1,02	
Duisbourg, Allemagne	automne	2,56	1,92	
Prague, République tchèque	hiver	2,30	1,96	
Amsterdam, Pays-Bas	hiver	1,64	1,56	Saarnio <i>et al.</i> , 2008
Helsinki, Finlande	printemps	1,36	1,35	
Barcelone, Espagne	printemps	1,18	0,93	
Athènes, Grèce	été	0,43	0,70	
Chicago, Etats-Unis	été 1994 ; hiver 1995	0,84	-	Simcik <i>et al.</i> , 1999
Tokyo, Japon	été	0,58	0,62	Tang <i>et al.</i> , 2005
	hiver	0,83	0,76	

2 Développement et optimisation d'outils analytiques pour la quantification des dérivés nitrés et oxygénés des HAP dans la fraction organique des aérosols atmosphériques

2.1 Développement et optimisation d'une méthode d'analyse des dérivés nitrés et oxygénés des HAP par UPLC/APCI/TOF-MS

L'objectif de ces travaux a été de développer une méthode analytique pour la quantification simultanée de 12 NHAP et 9 OHAP par chromatographie liquide couplée à l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) et la spectrométrie de masse. Les structures chimiques des composés étudiés sont présentées en Figure 38 et ont été choisis parmi ceux déjà identifiés dans la littérature et disponibles commercialement.

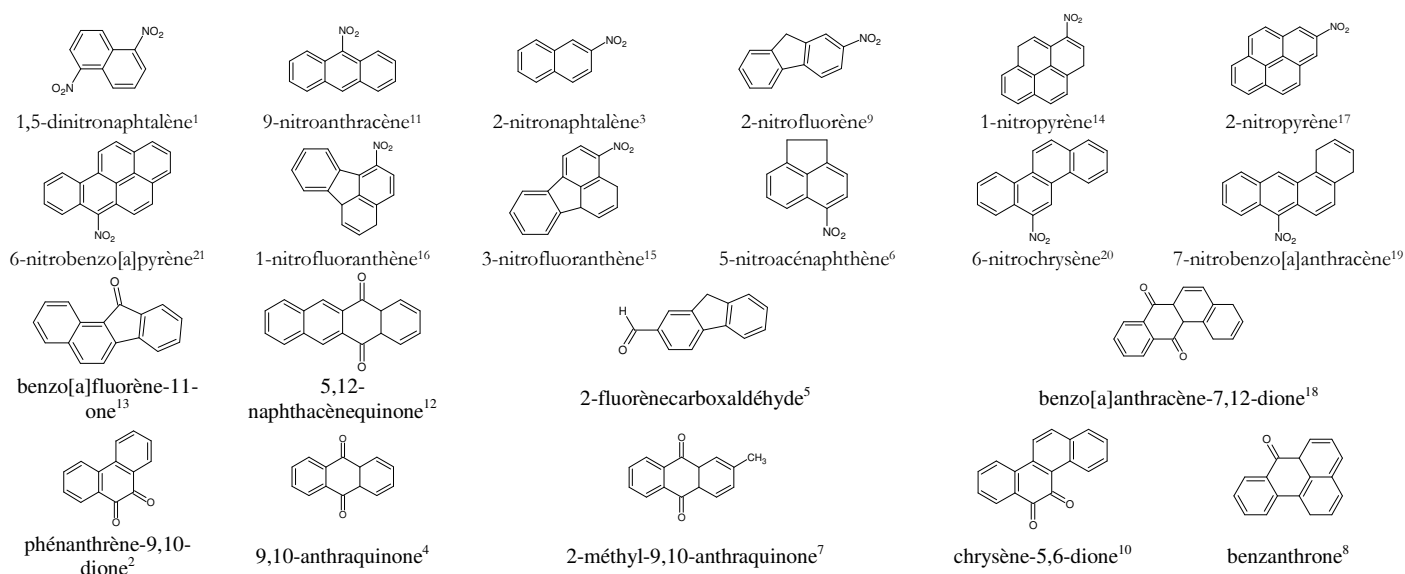


Figure 38 : Structures chimiques des 12 NHAP et 9 OHAP étudiés

Les numéros en exposant se réfèrent à l'ordre d'éluion des analytes du chromatogramme de la Figure 39.

2.1.1 Appareillage

La méthode mise en place pour l'analyse des N- et OHAP dans l'air ambiant fait appel à la chromatographie liquide ultra haute performance (UPLC) en phase inverse couplée à un spectromètre de masse possédant un analyseur à temps de vol et équipé d'une source d'ions à pression atmosphérique APCI. Les conditions d'ionisation en mode négatif étant douces, la plupart des analytes ont été détectés en tant qu'ions moléculaires $[M]^-$ correspondant au gain d'un électron. Les paramètres du spectromètre de masse ont été optimisés selon la procédure explicitée dans la Partie 2 (§4.2.3.4) et dans les domaines présentés dans le Tableau 20 ci-après.

Tableau 20 : Domaines d'optimisation des paramètres de l'APCI/TOF-MS

Paramètres	Domaines d'optimisation
Intensité de l'aiguille de décharge	3-35 μ A
Tension de cône	30-50 V
Température de désolvatation	100-650°C
Température de la source	70-150°C
Débit de désolvatation	50-600 L h ⁻¹
Débit du cône	0-150 L h ⁻¹
Tension du guide d'ions	2-15 V
Tension de la 1 ^{ère} ouverture	2-25 V

2.1.2 Optimisation de la séparation chromatographique

Une bonne séparation chromatographique des analytes est nécessaire pour identifier des composés isomériques tels que les nitrofluoranthènes au niveau du spectromètre de masse. La Figure 39 présente les différents chromatogrammes obtenus pour chaque masse extraite du TIC (*Total Ion Chromatogram*) avec une précision de 0,01 Da.

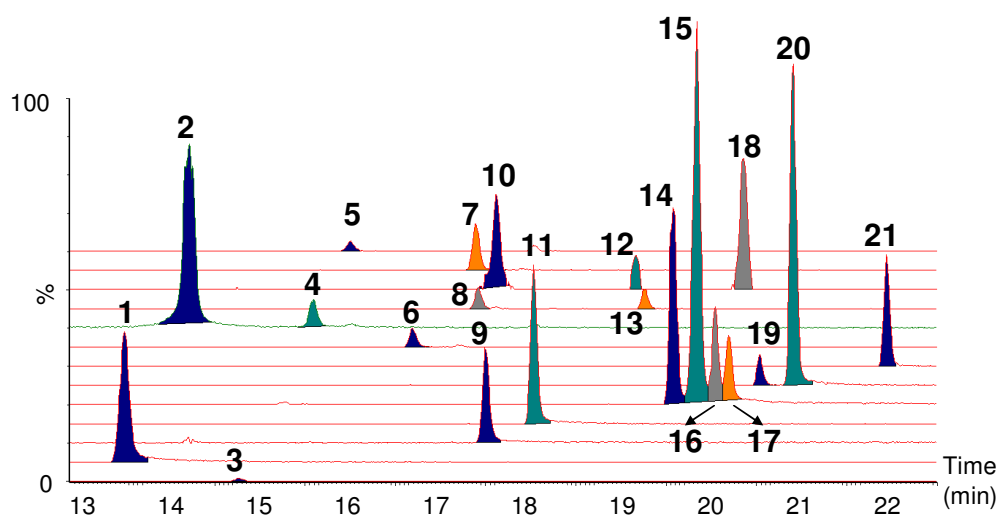


Figure 39 : Chromatogrammes extraits pour chaque masse moléculaire d'une solution étalon de N- et OHAP

La séparation chromatographique est effectuée à l'aide d'une colonne Acquity UPLC™ BEH C₁₈ (100 mm × 2,1 mm ; 1,7 μ m ; Waters) thermostatée à 30°C. Différentes conditions d'élution avec de l'eau, du méthanol et de l'acétonitrile et différentes concentrations en acide dans la phase mobile ont été testées. L'addition d'un additif à la phase mobile provoque la formation d'ions réactifs dans la source et améliore ainsi la sensibilité en APCI. Nous avons testé l'acide formique à différentes concentrations et les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant de l'eau acidifiée et du méthanol seul. En effet, l'ajout d'acide formique pur dans le méthanol perturbe la résolution de l'analyse (pics déformés voire disparition de certains composés). La concentration en acide formique dans l'eau ne semble pas affecter l'ionisation des NHAP. Concernant les OHAP, les

effets sont beaucoup plus accentués et tendent vers une diminution de l'efficacité d'ionisation pour une augmentation de la concentration en acide formique (Annexe 6). L'influence de l'acide formique est aussi visible sur l'allure du bruit de fond et donc sur la sensibilité de l'analyse. Le bruit de fond d'origine chimique diminue pour une augmentation de la concentration en acide formique jusqu'à une stabilisation observée pour la plupart des composés à partir de 15 mM d'acide formique. Pour les analyses suivantes, nous avons utilisé 10 mM d'acide formique qui reste un bon compromis entre un bruit de fond de faible intensité et une ionisation satisfaisante des analytes (Figure 40).

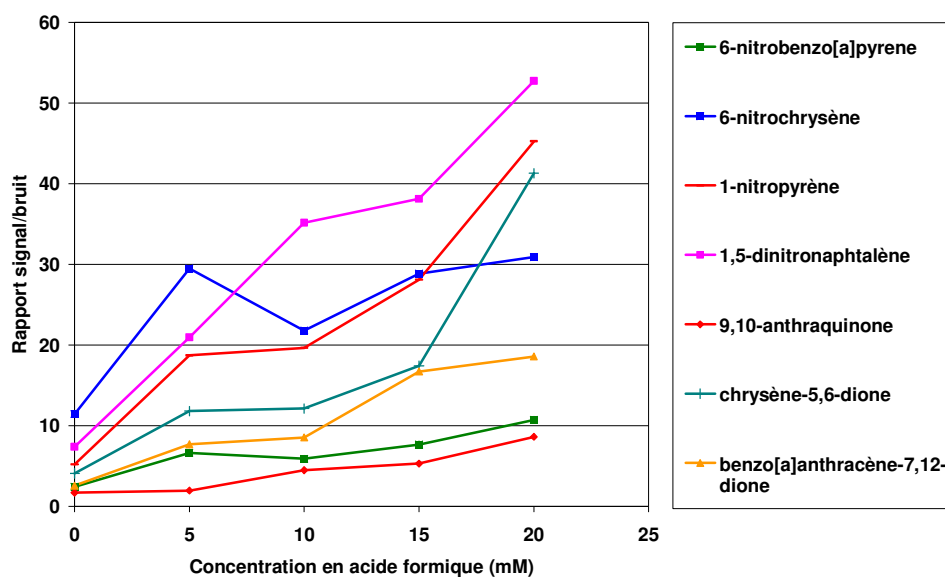


Figure 40 : Influence de la concentration en acide formique présent dans la phase aqueuse sur le ratio signal/bruit pour quelques N- et OHAP

Finalement, un gradient d'élution avec de l'eau ultra pure acidifiée avec 10 mM d'acide formique (éluant A) et du méthanol (éluant B) a été appliqué à un débit de $0,2 \text{ mL min}^{-1}$. Le programme d'élution démarre avec un mélange initial A/B (80/20 : v/v) puis monte graduellement en 20 minutes pour atteindre une composition du solvant d'élution de 90% de méthanol. L'éluant à 90% de méthanol est ainsi maintenu pendant 7 minutes. Le volume d'injection est de $5 \mu\text{L}$. La colonne Acquity UPLC[®] HSS T3 (100 mm \times 2,1 mm, 1,8 μm , Waters), spécialement conçue pour la séparation de composés fortement polaires, a aussi été testée sans apporter de réelle amélioration sur la séparation chromatographique des analytes. Les chromatogrammes UV ont été enregistrés entre 190 et 500 nm avec une résolution de 1,2 nm.

2.1.3 Optimisation de la spectrométrie de masse

Le mécanisme d'ionisation en APCI se produit en phase gazeuse et est fortement influencé par la température et le débit de désolvatation. Des injections de 5 μL d'un mélange de N- et OHAP ont été utilisées après séparation par l'UPLC pour optimiser la détection. Différentes conditions opératoires de l'interface d'ionisation APCI ont été optimisées incluant l'intensité de l'aiguille de décharge, la tension du cône, les températures de désolvatation et de la source et les débits de gaz de désolvatation et du cône. Au niveau du transfert des ions, les tensions appliquées sur la première ouverture (*Aperture 1*) et le guide d'ions (*Ion guide 1*) ont aussi été optimisées. Les aires des différents composés élués ont été mesurées en mode négatif (Annexe 7). Les conditions opératoires finalement utilisées pour les analyses des extraits de particules atmosphériques sont résumées dans le Tableau 21 et comparées aux réglages par défaut proposés par Waters (*IonSABRE™ APCI User's Guide*, 2002) (Figure 41).

Tableau 21 : Conditions opératoires pour l'analyse des N- et OHAP par UPLC/APCI/TOF-MS

Paramètres	Valeurs de réglage	
	Ce travail	Défaut
Intensité de l'aiguille de décharge	25 μA	10 μA
Tension de cône	30 V	30 V
Température de désolvatation	400°C	500°C
Température de la source	100°C	130°C
Débit de désolvatation	300 L h ⁻¹	100 L h ⁻¹
Débit du cône	30 L h ⁻¹	10 L h ⁻¹
Guide d'ions	2 V	2 V
Tension appliquée sur la première ouverture	8 V	5 V

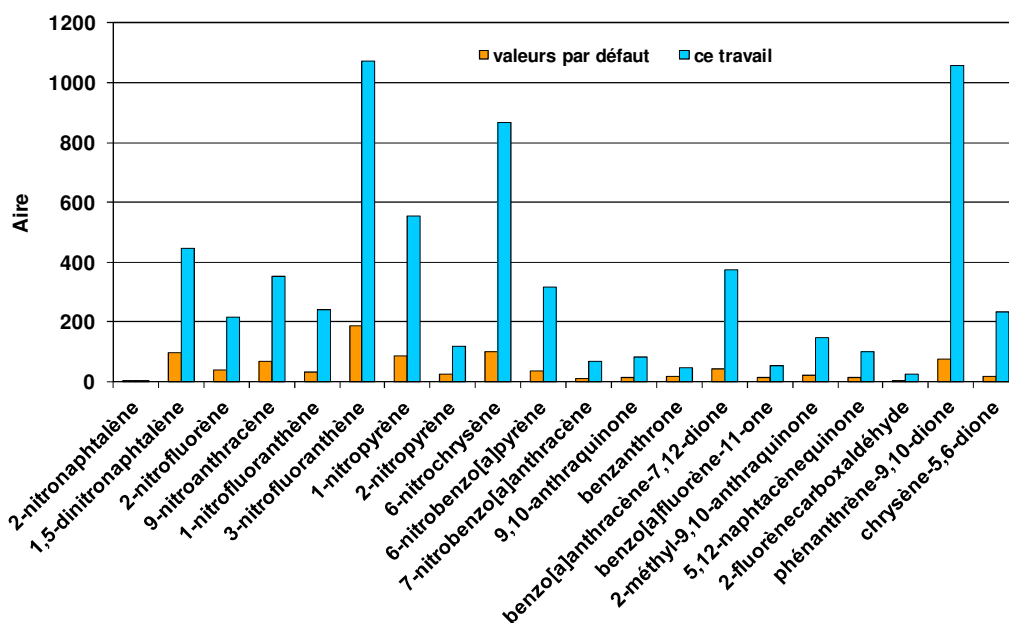


Figure 41 : Apport de l'optimisation de la spectrométrie de masse sur les aires des analytes

Par ailleurs, l'influence de l'augmentation de la tension appliquée sur la première ouverture, qui va favoriser la formation de fragments (pseudo MS/MS) pouvant nous aider dans l'identification, a pu être testée. L'identification sera aussi renforcée par la comparaison des temps de rétention et des spectres UV avec des solutions standard et la mesure exacte des masses. Si l'on considère les fragments de quelques NHAP $[M-30]^-$ (obtenus par perte du groupement NO ou par réduction), on observe bien la formation croissante de ces fragments avec l'augmentation de la tension appliquée au niveau de la première ouverture (Figure 42).

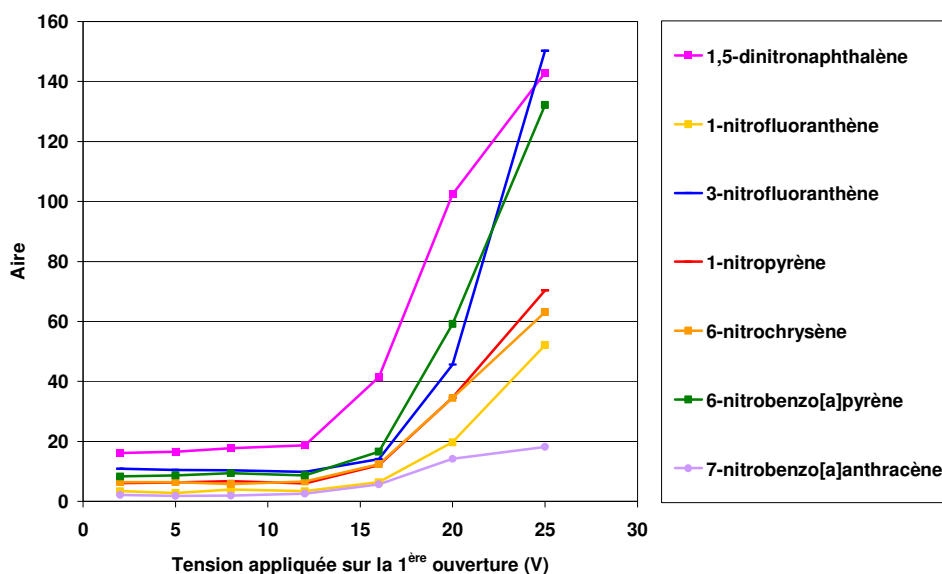


Figure 42 : Influence de la tension appliquée sur la 1^{ère} ouverture sur la formation des fragments $[M-30]^-$

2.1.4 Ionisation des dérivés nitrés et oxygénés des HAP

Pour tous les dérivés, le signal intense observé en mode négatif peut être attribué à l'ion moléculaire $[M]^-$ correspondant au gain d'un électron qui est possible grâce au caractère électrophile des N- et OHAP. Ces composés sont en effet capables de stabiliser une charge négative supplémentaire tout en maintenant leur caractère aromatique. Le 2-nitrofluorène, le 5-nitroacénaphthène et le 2-fluorèncarboxaldéhyde représentent des exceptions puisque l'ion $[M-H]^-$ correspondant à la perte d'un proton prédomine dans les spectres (Annexe 8). La perte d'un proton provenant du carbone en C-9 et en C-1 ou C-2 des structures aromatiques améliore le caractère aromatique de ces anions et apporte une meilleure stabilité moléculaire. Les ions $[M-H]^-$ ont déjà été observés précédemment dans les spectres du 2-nitrofluorène, 2,5- et 2,7-dinitrofluorènes par APCI en mode négatif (Barreto *et al.*, 2007).

Aucun fragment n'a été observé pour les OHAP avec l'augmentation de la tension appliquée sur la 1^{ère} ouverture. Pour tous les NHAP étudiés, les fragments majeurs obtenus en mode négatifs sont l'ion $[M-16]^-$ correspondant à la perte d'un atome d'oxygène et l'ion $[M-30]^-$ (Figure 43).

Cette perte de 30 unités de masse a déjà été observée dans d'autres travaux sur les NHAP avec d'autres techniques telles que l'ionisation électronique, l'ionisation chimique en mode négatif et l'ionisation par matrice MALDI. Plusieurs hypothèses ont été suggérées :

- perte d'un groupement NO avec formation de l'ion $[M-NO]^-$ (Schauer *et al.*, 2004) qui impliquerait donc la formation d'une nouvelle liaison pour intégrer l'atome d'oxygène restant dans le cycle aromatique ;
- réduction du NHAP formant ainsi l'amine correspondante $[M-2O+2H]^-$ (Bonfanti *et al.*, 1996 ; Schauer *et al.*, 2004 ; Barreto *et al.*, 2007). Cette hypothèse est corroborée par les travaux de Karancsi & Slegel, (1999) qui ont employé des solvants deutérés en APCI, et pour lesquels la perte d'une masse de 28 unités a été observée et attribuée à la réduction en amine contenant deux atomes de deutérium.

Dans nos travaux, les meilleures conditions d'ionisation sont obtenues avec des solvants protiques (méthanol et eau) ce qui renforce l'hypothèse de la réduction des NHAP (Karancsi & Slegel, 1999). Le 2-nitrofluorène a également subi une perte de 30 unités de masse pour former le fragment $[M-H-30]^-$. Pour le 5-nitroacénaphthène, les ions $[M-2H-O]^-$ et $[M-2H-30]^-$ ont aussi été observés suggérant que la perte simultanée des 2 protons situés sur les carbones en C-1 et C-2 est possible. Pour le 1,5-dinitronaphtalène, un faible signal de l'ion $[M-60]^-$ a été observé suggérant la réduction simultanée des deux groupements NO_2 , la perte de NO sur les deux groupements ou un mélange des deux procédés. Aucun adduit n'a été observé pour les N- et OHAP.

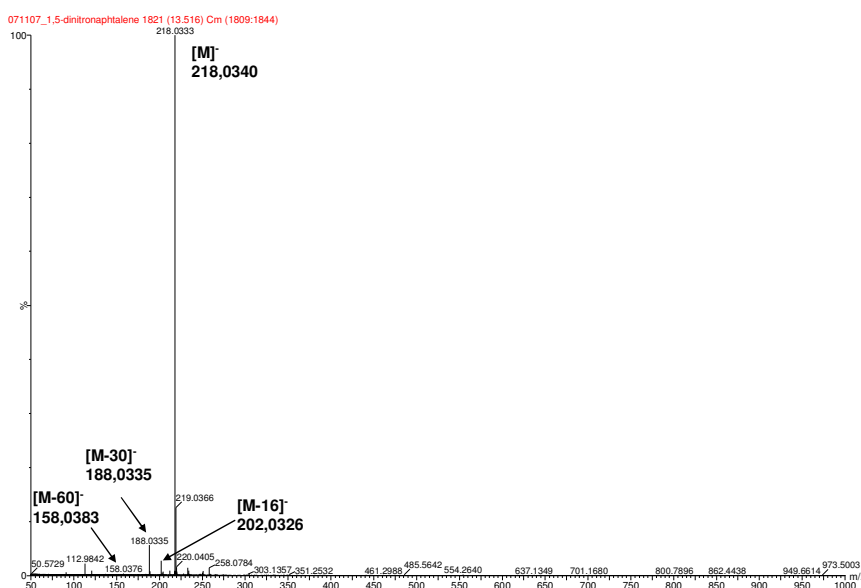


Figure 43 : Exemple d'un spectre de masse en mode négatif du 1,5-dinitronaphtalène ($M=218,0328$ Da)

2.1.5 Précision dans la mesure des masses

La précision obtenue dans la mesure des masses des molécules ionisées issues des NHAP et OHAP sélectionnés dans des solutions étalons est indiquée dans le Tableau 22. Cette précision peut être estimée à partir de l'écart entre la masse théorique et la masse mesurée par l'instrument. Cet écart est inférieur à 1,1 mDa pour l'ensemble des masses mesurées. De plus, les effets de matrice sur la précision de la mesure des masses ont été évalués à partir des extraits. Aucune différence significative n'a été observée dans la précision obtenue, l'erreur étant toujours inférieure à 5 ppm excepté pour le 5-nitroacénaphthène. Cette observation a pu être confirmée pour les autres familles de composés organiques étudiées. Dans ces travaux, l'écart de masse pour l'extraction des chromatogrammes spécifiques d'un ion a été fixé à 10 mDa afin d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit.

Tableau 22 : Formules moléculaires déterminées par UPLC/APCI/TOF-MS

Analyte	Formule brute	m/z expérimental	m/z théorique	Erreur	
				Absolue (mDa)	Relative (ppm)
NHAP					
2-nitronaphtalène	C ₁₀ H ₇ NO ₂	173,0476	173,0477	-0,1	-0,58
1,5-dinitronaphtalène	C ₁₀ H ₆ N ₂ O ₄	218,0335	218,0328	0,7	3,21
5-nitroacénaphthène	C ₁₂ H ₉ NO ₂	198,0544	198,0555	-1,1	-5,55
2-nitrofluorène	C ₁₃ H ₉ NO ₂	210,0548	210,0555	-0,7	-3,33
9-nitroanthracène	C ₁₄ H ₉ NO ₂	223,0629	223,0633	-0,4	-1,79
1-nitrofluoranthène	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247,0622	247,0633	-1,1	-4,45
3-nitrofluoranthène	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247,0638	247,0633	0,5	2,02
1-nitropyrène	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247,0639	247,0633	0,6	2,43
2-nitropyrène	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247,0625	247,0633	-0,8	-3,24
6-nitrochrysène	C ₁₈ H ₁₁ NO ₂	273,0799	273,0790	0,9	3,30
6-nitrobenzo[a]pyrène	C ₂₀ H ₁₁ NO ₂	297,0787	297,0790	-0,3	-1,01
7-nitrobenzo[a]anthracène	C ₁₈ H ₁₁ NO ₂	273,0783	273,0790	-0,7	-2,56
OHAP					
9,10-anthraquinone	C ₁₄ H ₈ O ₂	208,0516	208,0524	-0,8	-3,85
benzanthrone	C ₁₇ H ₁₀ O	230,0728	230,0732	-0,4	-1,74
benzo[a]anthracène-7,12-dione	C ₁₈ H ₁₀ O ₂	258,0690	258,0681	0,9	3,49
benzo[a]fluorène-11-one	C ₁₇ H ₁₀ O	230,0734	230,0732	0,2	0,87
2-méthyl-9,10-anthraquinone	C ₁₅ H ₁₀ O ₂	222,0670	222,0681	-1,1	-4,95
5,12-naphthacènequinone	C ₁₈ H ₁₀ O ₂	258,0692	258,0681	1,1	4,26
2-fluorèncarboxaldéhyde	C ₁₄ H ₁₀ O	193,0648	193,0653	-0,5	-2,59
phénanthrène-9,10-dione	C ₁₄ H ₈ O ₂	208,0515	208,0524	-0,9	-4,33
chrysène-5,6-dione	C ₁₈ H ₉ O ₂	258,0683	258,0681	0,2	0,77

Le programme de reconnaissance inclus dans le logiciel MassLynx 4.1 (Waters) permet de proposer une liste de formules brutes à partir de la valeur d'une masse molaire mesurée. Les formules brutes proposées sont triées selon l'écart entre la masse théorique et le ratio "*i-fit*" qui correspond à la corrélation des modèles isotopiques mesurés avec le ratio calculé. Plus cette valeur de *i-fit* sera faible, plus la corrélation sera meilleure.

Comme l'illustre la Figure 44, le nombre de formules brutes possibles proposées par le programme avec une tolérance de 50 ppm est beaucoup plus important qu'avec une tolérance de 5 ppm. Cela souligne l'importance d'être capable d'acquérir des données reproductibles avec une tolérance sur la mesure des masses inférieure la plus faible possible. Dans notre exemple, la formule brute du composé (6-nitrochrysène) est placée en première position dans la liste montrant ainsi l'efficacité du programme dans la détermination de formules brutes.

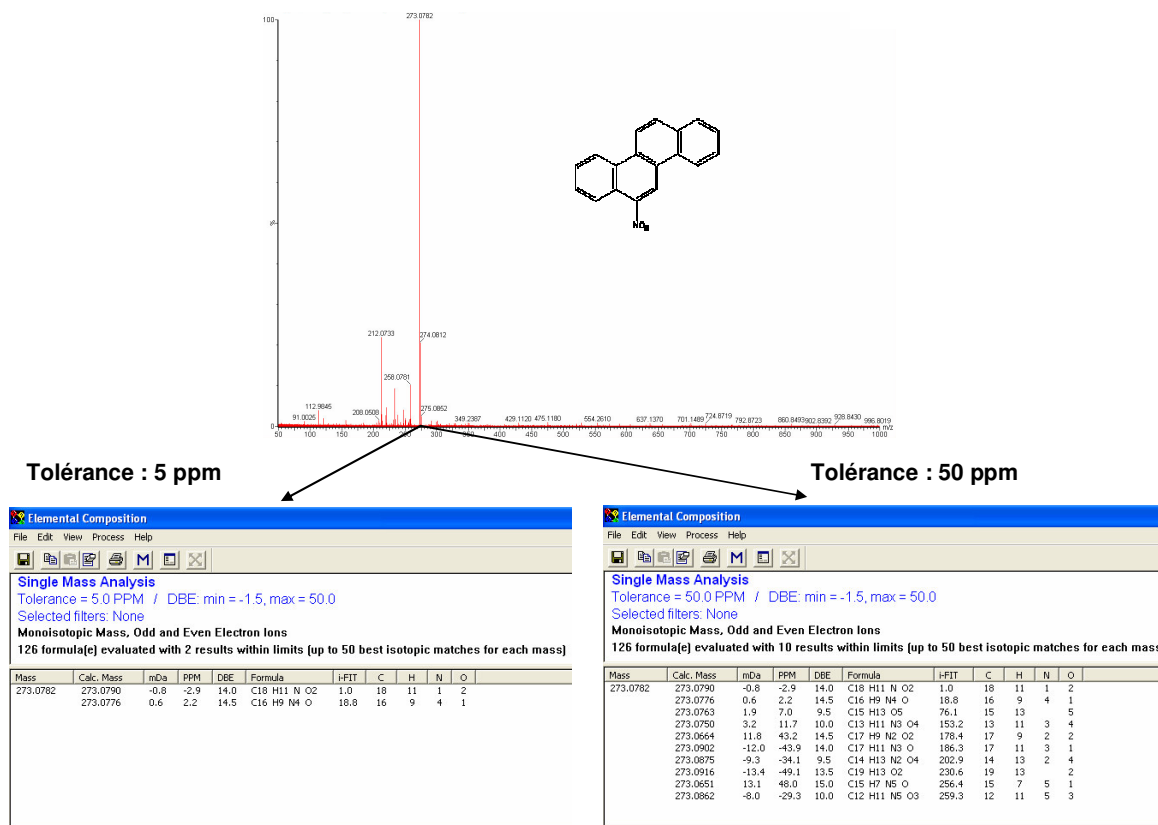


Figure 44 : Détermination de formules brutes à partir d'une masse expérimentale à l'aide du logiciel MassLynx 4.1 (Waters)

2.1.6 Quantification

La méthode ainsi développée a fait l'objet d'un étalonnage externe pour quantifier les N- et OHAP. Pour cela, nous disposons de solutions étalons des N- et OHAP préparées dans le méthanol à des concentrations variant de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ à 6mg L^{-1} . L'étalonnage a été mené avec les conditions opératoires décrites dans le Tableau 21, en mode négatif. Les conditions d'ionisation pouvant légèrement varier avec la nature de la phase mobile, un étalonnage est effectué systématiquement lors des analyses quantitatives.

Les expressions mathématiques des droites d'étalonnage non forcées par zéro ont été déterminées pour les 21 N- et OHAP à l'aide du logiciel Wavemetrics Igor Pro 6.05 (Tableau 23).

Les limites de détection et de quantification ont été calculées à l'aide du logiciel MassLynx 4.1 (Tableau 24) sur la base des courbes d'étalonnage et des rapports signal/bruit.

D'après les résultats obtenus, la linéarité de la réponse analytique pour la gamme de concentrations étudiée est excellente ($R^2 > 0,9899$). La précision de la méthode a été testée par des essais de répétabilité et de reproductibilité. Les tests de répétabilité ont été menés à l'aide d'injections d'une même solution standard sept fois consécutivement dans la même journée. La reproductibilité a été vérifiée par des injections d'une même solution standard effectuées durant trois jours consécutifs. D'après les résultats obtenus, la méthode développée est précise (avec des coefficients de variation compris respectivement entre 0,9-6,8 % et 3,2-9,0 % pour les analyses de répétabilité et de reproductibilité). De plus, les coefficients de variation des temps de rétention sont inférieurs à 0,1% pour les analyses de répétabilité et de reproductibilité.

Tableau 23 : Données chromatographiques des N- et OHAP par UPLC/APCI/TOF-MS

Analyte	Temps de rétention moyen (min)	Gamme de concentrations (ng μL^{-1})		Droite d'étalonnage ^a	Coefficient de détermination (R^2)
		Limite inférieure	Limite supérieure		
NHAP					
2-nitronaphtalène	14,85	0,10	3,78	$y = (35 \pm 2) x + (1 \pm 3)$	0,9912
1,5-dinitronaphtalène	13,60	0,01	1,10	$y = (167 \pm 1) x + (1 \pm 1)$	0,9999
5-nitroacénaphthène	16,80	0,07	0,76	$y = (23 \pm 1) x + (0 \pm 1)$	0,9999
2-nitrofluorène	17,61	0,04	0,94	$y = (110 \pm 3) x + (1 \pm 2)$	0,9986
9-nitroanthracène	18,14	0,005	0,51	$y = (190 \pm 1) x + (1 \pm 1)$	1,0000
1-nitrofluoranthène	20,14	0,04	1,34	$y = (236 \pm 6) x + (1 \pm 3)$	0,9981
3-nitrofluoranthène	19,93	0,03	0,63	$y = (205 \pm 3) x + (1 \pm 1)$	0,9995
1-nitropyrene	19,68	0,007	0,75	$y = (328 \pm 4) x + (-1 \pm 2)$	0,9996
2-nitropyrene	20,29	0,04	0,79	$y = (70 \pm 2) x + (1 \pm 1)$	0,9988
6-nitrochrysène	21,00	0,006	0,63	$y = (262 \pm 5) x + (0 \pm 2)$	0,9989
6-nitrobenzo[a]pyrène	22,06	0,008	0,95	$y = (347 \pm 5) x + (3 \pm 2)$	0,9994
7-nitrobenzo[a]anthracène	20,63	0,005	0,55	$y = (235 \pm 2) x + (0 \pm 1)$	0,9999
OHAP					
9,10-anthraquinone	15,69	0,025	1,235	$y = (121 \pm 8) x + (2 \pm 3)$	0,9899
benzanthrone	17,54	0,028	3,050	$y = (55 \pm 1) x + (1,5 \pm 0,5)$	0,9993
benzo[a]anthracène-7,12-dione	20,46	0,198	4,092	$y = (463 \pm 28) x + (12 \pm 10)$	0,9964
benzo[a]fluorène-11-one	19,36	0,028	3,088	$y = (135 \pm 6) x + (3 \pm 2)$	0,9954
2-méthyl-9,10-anthraquinone	17,50	0,053	2,806	$y = (60 \pm 1) x + (1 \pm 2)$	0,9989
phénanthrène-9,10-dione	14,32	0,056	6,118	$y = (260 \pm 14) x + (2 \pm 3)$	0,9943
5,12-naphthacènequinone	19,27	0,434	4,516	$y = (77 \pm 6) x + (4 \pm 10)$	0,9933
2-fluorèncarboxaldéhyde	16,01	0,122	2,528	$y = (8,4 \pm 0,3) x + (0 \pm 1)$	0,9986
chrysène-5,6-dione	17,72	0,194	4,015	$y = (258 \pm 4) x + (-2 \pm 2)$	0,9999

^a y : aire du pic chromatographique ; x : concentration de la solution étalon (ng μL^{-1}) ; erreur statistique de 1σ

Les limites de détection obtenues sont regroupées dans le Tableau 24 et comparées à celles obtenues par des techniques similaires couplant LC et MS.

Tableau 24 : Limites de détection des N- et OHAP par UPLC/APCI/TOF-MS

Analyte	Limites de détection (masse au détecteur, pg)		
	UPLC-APCI-MS (ce travail)	HPLC-APCI-MS (Schauer <i>et al.</i> , 2004)	HPLC-APCI-MS-MS (Delhomme <i>et al.</i> , 2008)
NHAP			
2-nitronaphtalène	89		
1,5-dinitronaphtalène	20		
5-nitroacénaphthène	115		
2-nitrofluorène	59		
9-nitroanthracène	13		
1-nitrofluoranthène	22		
3-nitrofluoranthène	17		
1-nitropyrène	9	8	
2-nitropyrène	40		
6-nitrochrysène	10		
6-nitrobenzo[a]pyrène	5	6	
7-nitrobenzo[a]anthracène	8		
OHAP			
9,10-anthraquinone	10		18
benzanthrone	53		37
benzo[a]anthracène-7,12-dione	215		4
benzo[a]fluorène-11-one	20		
2-méthyl-9,10-anthraquinone	48		5
5,12-naphthacènequinone	1493		
2-fluorèncarboxaldéhyde	260		
phénanthrène-9,10-dione	20		23
chrysène-5,6-dione	440		

D'après les résultats obtenus, la méthode analytique développée est plus sensible pour les dérivés nitrés par rapport aux oxygénés. Cela peut être dû à une ionisation en APCI moins efficace pour ces derniers. Si l'on compare nos valeurs de limites de détection avec celles obtenues dans d'autres travaux portant sur un nombre plus restreint de composés (Schauer *et al.*, 2004 ; Delhomme *et al.*, 2008), notre instrument d'analyse semble être aussi sensible sauf pour les OHAP. Cependant, il faut noter dans les travaux de Delhomme *et al.* l'utilisation d'un spectromètre de masse de type triple quadripôle qui consiste à sélectionner un ion par une première spectrométrie de masse, à le fragmenter, puis à effectuer une deuxième spectrométrie de masse sur les fragments ainsi générés. Ce type d'instrument est donc beaucoup plus sensible puisqu'il est plus sélectif. Kameda *et al.* (2009) ont également développé une méthode pour la mesure du benzo[a]anthracène-7,12-dione dans les particules atmosphériques basée sur la LC avec réduction en ligne du composé et détection par fluorescence. Cette méthode très sensible (0,025 pg au détecteur) nécessite cependant la mise en place d'un dispositif HPLC comprenant quatre colonnes de fonctionnalités différentes (nettoyage, piègeage, séparation et réduction).

2.1.7 Identification des dérivés nitrés et oxygénés des HAP à l'aide d'un détecteur à barrette de diodes

Les spectres UV représentent un outil supplémentaire pour l'identification de nos dérivés en plus de la comparaison des temps de rétention avec des solutions standard et la mesure exacte des masses. La correspondance exacte d'un spectre UV d'un composé inconnu avec celui d'un composé standard possédant le même temps de rétention offre une confirmation sur l'identité du soluté. L'emploi d'un détecteur à barrette de diodes (Acquity UPLC Photodiode Array Detector, Waters) nous a permis d'obtenir les spectres d'absorption de chaque dérivé des HAP sur une gamme de longueurs d'onde comprise entre 190 et 500 nm par intégration des pics chromatographiques (résolution de 1,2 nm) et d'en déduire les longueurs d'ondes d'absorption maximales (Annexe 9). Cependant, la sensibilité n'était pas suffisante pour utiliser ce détecteur dans la quantification des N- et OHAP présents dans les particules atmosphériques.

2.2 Estimation des pertes en dérivés nitrés et oxygénés des HAP lors de l'étape de concentration sous flux d'azote

La méthode d'analyse des N- et OHAP par UPLC/APCI/TOF-MS n'étant pas suffisamment sensible pour l'analyse directe des extraits, ces derniers doivent être concentrés avant leur injection dans le système LC/MS. Les extraits ont donc été évaporés sous flux d'azote dans un bain chauffé à 60°C pendant 25 min afin de réduire leur volume jusqu'à environ 1500 µL. Les pertes éventuelles ont été estimées de la même manière que pour les HAP.

La Figure 45 représente pour l'ensemble des dérivés de HAP étudiés la moyenne des écarts relatifs entre les solutions évaporées et la solution témoin (non évaporée). D'après les résultats obtenus, on peut considérer les pertes lors de l'évaporation sous azote comme négligeables puisqu'elles sont globalement inférieures à 10%. Les pertes importantes mesurées pour la 9,10-anthraquinone et le 2-fluorènegarboxaldéhyde peuvent s'expliquer par des pics chromatographiques proches des limites de détection où de faibles variations dans l'intégration des pics peuvent affecter grandement les concentrations mesurées. Les facteurs de correction utilisés sont présentés dans la partie suivante (§2.3.3) et comprennent les rendements d'extraction.

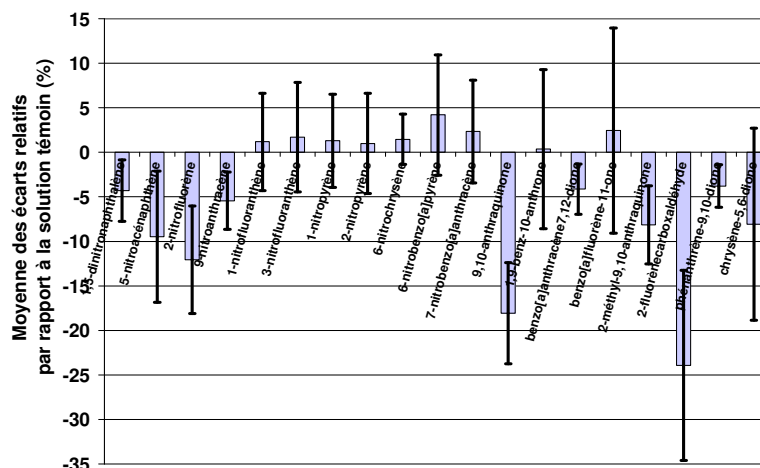


Figure 45 : Estimation des pertes en N- et OHAP liées à l'étape de concentration sous flux d'azote (n=5 ; incertitude : $\pm 1\sigma$)

2.3 Développement et optimisation d'une méthode d'extraction des dérivés nitrés et oxygénés de HAP par ASE

Nous avons choisi d'étudier l'influence de 5 facteurs sur l'extraction des N- et OHAP à l'aide du système ASE. En effet, contrairement au plan d'expériences utilisé pour l'optimisation de l'extraction des HAP, le nombre de cycles n'a pas été considéré dans cette étude pour des raisons techniques. Pour ces mêmes raisons, le niveau haut de la pression a été abaissé à 2000 psi. Le plan factoriel fractionné qui en résulte est de la forme 2^{5-1} , soit 16 essais à réaliser. La matrice d'expériences qui en découle est présentée dans l'Annexe 10. Les facteurs et leurs niveaux de variation sont identiques à ceux déjà utilisés pour l'optimisation de l'extraction des HAP sauf pour le niveau haut du temps d'extraction statique qui a été fixé à 8 min. La répétition d'un essai durant le plan d'expériences nous a permis de corriger les réponses expérimentales obtenues d'une dérive éventuelle du procédé au cours de la réalisation du plan d'expériences. Le méthanol, également un des solvants d'élution en UPLC, est le seul solvant qui a été utilisé comme solvant d'extraction.

2.3.1 Analyse de criblage

A partir des résultats expérimentaux obtenus à l'aide de filtres dopés en concentrations connues de N- et OHAP, nous avons calculé les effets de chaque facteur et interaction d'ordre 2 sur le rendement moyen d'extraction. Ces valeurs sont illustrées sur les diagrammes de Pareto et de Daniel (Figure 46).

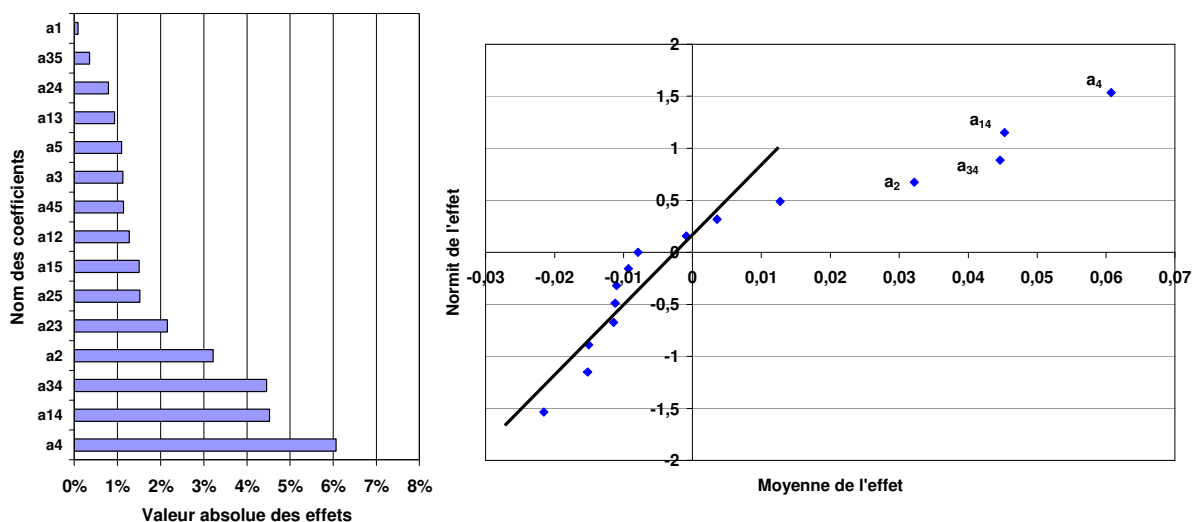


Figure 46 : Diagrammes de Pareto et de Daniel pour l'extraction des N- et OHAP

Deux facteurs et deux interactions sont nettement influents : la pression, le volume de rinçage, l'interaction température/volume de rinçage et l'interaction temps d'extraction statique/volume de rinçage. Les autres facteurs et les autres interactions sont très faibles. La pression possédant un effet positif sur l'ensemble des composés étudiés, la valeur haute a donc été retenue comme valeur d'optimisation (2000 psi). Le temps de purge a été fixé à sa valeur basse (40 s) par souci d'économie de gaz. Pour les trois autres facteurs impliqués dans les deux interactions influentes, il est nécessaire d'utiliser des plans pour surfaces de réponse afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. Le choix des valeurs d'optimisation pourra se faire à partir des surfaces de réponse obtenues.

2.3.2 Plan complémentaire pour le second degré

Pour établir un modèle mathématique illustrant l'influence des deux interactions a_{14} et a_{34} sur les rendements d'extraction avec un nombre restreint d'essais, nous avons fait appel à l'utilisation d'un plan de Doehlert pour 3 facteurs. En effet, le facteur 4 (volume de rinçage) étant commun aux deux interactions, nous pouvons étudier l'influence des trois facteurs a_1 , a_3 et a_4 à l'aide d'un même plan d'expériences. Les points expérimentaux forment un réseau uniforme dans un espace hexagonal autour d'un point central (Figure 47). Ce plan comporte donc treize essais (Tableau 25).

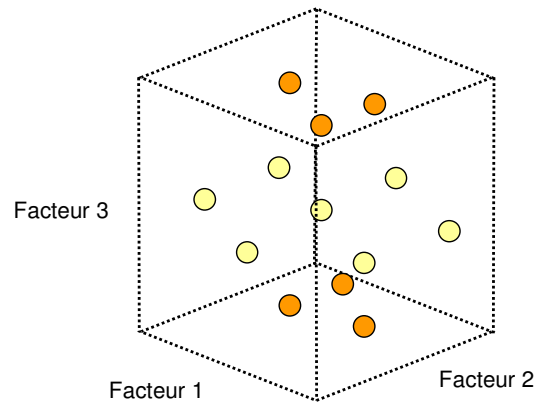


Figure 47 : Plan de Doehlert pour trois facteurs

Tableau 25 : Plan de Doehlert pour établir un modèle du second degré avec trois facteurs

N° essai	Temps d'extraction (a_3)	Volume de rinçage (a_4)	Température (a_1)
1	0	0	0
2	+1	0	0
3	+0,5	+0,866	0
4	-0,5	+0,866	0
5	-1	0	0
6	-0,5	-0,866	0
7	+0,5	-0,866	0
8	-0,5	+0,289	+0,816
9	0	-0,577	+0,816
10	+0,5	+0,289	+0,816
11	-0,5	-0,289	-0,816
12	0	+0,577	-0,816
13	+0,5	-0,289	-0,816

Ce plan pour surface de réponse va pouvoir modéliser les influences des trois facteurs étudiés sur la réponse à l'aide d'un modèle mathématique du second degré. Pour trois facteurs, le modèle mathématique est de la forme suivante :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_{13}x_1x_3 + a_{14}x_1x_4 + a_{34}x_3x_4 + a_{11}x_1^2 + a_{33}x_3^2 + a_{44}x_4^2 + e$$

A partir des réponses expérimentales obtenues lors de la réalisation du plan d'expériences, les coefficients du modèle ont été calculés avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,98$.

L'analyse des résidus montre que les points semblent répartis au hasard, indiquant qu'il ne reste probablement plus rien à extraire des données.

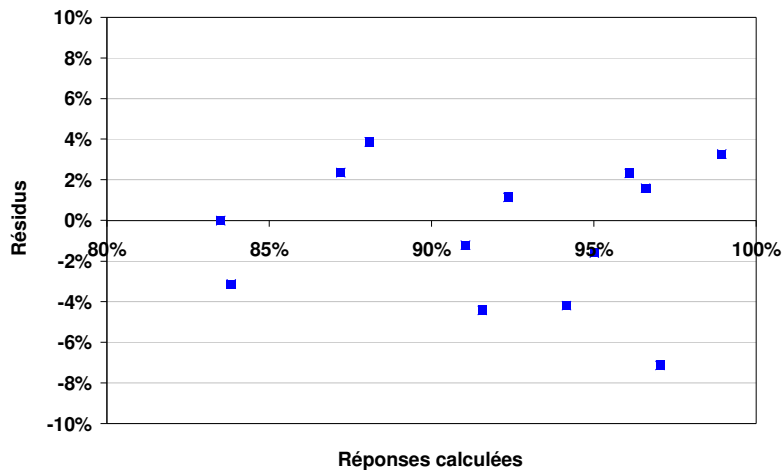


Figure 48 : Diagramme des résidus pour le modèle N- et OHAP

Le modèle déterminé permet de tracer les surfaces de réponse correspondant aux deux interactions possédant une influence significative sur la réponse (Figure 49). Dans les deux cas, le 3^{ème} facteur a été fixé à sa valeur d'optimisation afin de modéliser l'influence des deux autres facteurs restants sur la réponse. On constate que pour l'interaction a_{14} , l'objectif d'un rendement d'extraction moyen maximum est atteint avec un volume de rinçage maximum et une température minimum. Pour l'interaction a_{34} , le rendement d'extraction moyen maximum est atteint en fixant le niveau haut du temps d'extraction statique avec le niveau haut du volume de rinçage.

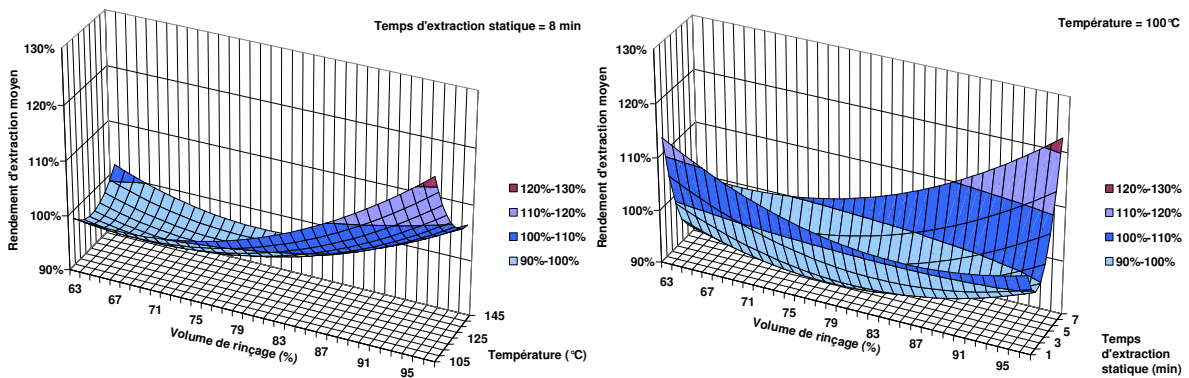


Figure 49 : Surfaces de réponse du rendement moyen d'extraction des N- et OHAP

Finalement, nous avons retenu les conditions d'extraction optimales suivantes : température = 100°C ; pression = 2000 psi ; temps d'extraction statique = 8 min ; volume de rinçage = 100% ; temps de purge = 40 s ; nombre de cycles = 1.

2.3.3 Evaluation des rendements de récupération

Les rendements de récupération (extraction à l'aide du système ASE 200 avec les paramètres énoncés ci-avant et concentration sous flux d'azote) de l'ensemble des dérivés des HAP étudiés ont été mesurés à partir d'une série de 8 filtres dopés à l'aide d'une solution étalon de concentrations connues. Pour chaque essai, un volume de 200 μL d'une solution étalon a été déposé à l'aide d'une pipette manuelle sur un filtre en fibres de quartz vierge. Les rendements de récupération obtenus sont présentés sur la Figure 50. Ils sont compris entre $79 \pm 9\%$ pour le 2-nitronaphtalène et $107 \pm 10\%$ pour la benzo[a]anthracène-7,12-dione. La plupart des dérivés des HAP ont un rendement de récupération supérieur à 80%. Ces valeurs de rendements d'extraction ont donc été considérées dans l'analyse quantitative des dérivés des HAP à défaut d'avoir pu les déterminer à partir de particules réelles certifiées.

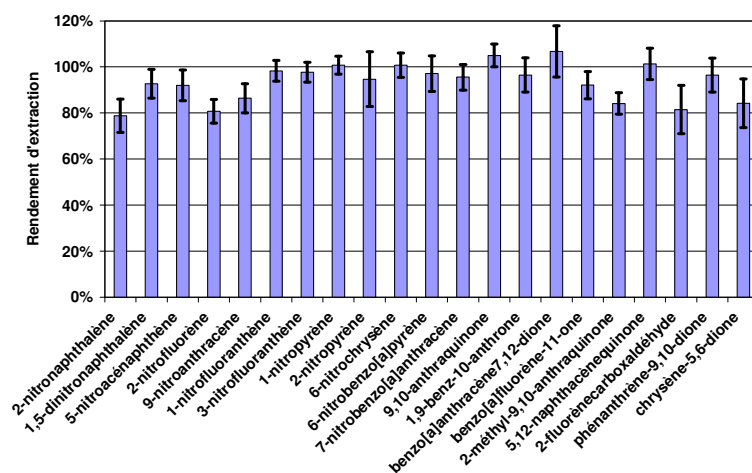


Figure 50 : Rendements de récupération des N- et OHAP obtenus par dopage de filtres vierges (n=8 ; incertitude : $\pm 1\sigma$)

2.4 Evaluation des effets de matrice

La présence d'effets de matrice en LC/MS est bien connue et possède un impact important sur la quantification des analytes. Les effets de matrice peuvent réduire ou augmenter la réponse lorsqu'elle est comparée à celle obtenue avec des solutions étalons préparées dans des solvants purs. Ils dépendent de l'instrument et de la source d'ionisation utilisés, des analytes, de la matrice et de la procédure de pré-traitement de l'échantillon. Pour ces raisons, les effets de matrice peuvent être variables. Dans ces travaux, des extraits de particules atmosphériques ($\text{PM}_{2.5}$) dopés avec une concentration connue en dérivés des HAP ont été analysés par LC/APCI/TOF-MS et la réponse a été comparée à une solution étalon (méthanol sans matrice) dopée de la même manière que les extraits. Afin de considérer les concentrations initiales des analytes potentiellement présents dans les échantillons, des filtres chargés en particules et provenant de la

même série d'échantillonnage ont été extraits puis analysés sans dopage. Les effets de matrice ont été déterminés pour chaque analyte grâce aux ratios des réponses des extraits dopés sur celles des solutions étalons selon la formule suivante :

$$\text{Effet de matrice (\%)} = \left[\frac{\text{Aire}_{\text{extrait dopé}} - \text{Aire}_{\text{extrait non dopé}}}{\text{Aire}_{\text{solution étalon sans matrice}}} \right] \times 100$$

S'il n'y a aucun effet de matrice, le résultat doit être égal à 100% tandis que la suppression des ions donne un pourcentage inférieur à 100% et l'augmentation le rend supérieur. Les filtres utilisés lors de ces essais correspondent à des prélèvements simultanés de particules afin d'assurer une bonne répétabilité de leur composition. De cette manière l'influence de la concentration de la matrice sur l'ionisation des analytes a pu être étudiée en faisant varier le nombre de filtres (1 à 3 filtres introduits dans la cellule d'extraction). Ces essais de dopage ont aussi été répétés à partir de plusieurs séries de filtres prélevés à des dates différentes (n=3) afin d'évaluer l'influence de la nature de l'aérosol prélevé. Comme le montre la Figure 51, aucun effet de matrice significatif n'a été observé pour les analytes étudiés (71-117%). De plus, la concentration de la matrice dans les extraits ne semble pas affecter la réponse des analytes. Cependant cette méthode présente l'inconvénient de n'être applicable que pour une même série d'échantillons. Selon la nature des sources d'émissions des particules et l'âge de la masse d'air prélevée, la composition de la matrice peut varier et induire des effets de matrice différents. La méthode des ajouts dosés peut compenser ces effets de matrice même si elle reste laborieuse à mettre en place. Dans notre cas, la fragmentation de l'échantillon augmenterait les limites de détection rendant la quantification des analytes délicate.

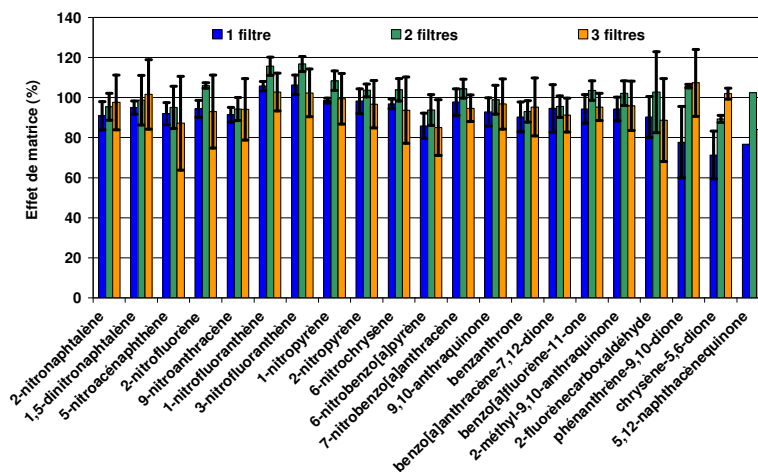


Figure 51 : Effets de matrice calculés pour les N- et OHAP en fonction du nombre de filtres (n=3 ; incertitude : $\pm 1\sigma$)

2.5 Application de la méthode sur des échantillons réels

2.5.1 Particules NIST

La méthode optimisée a été appliquée à l'analyse de six matériaux pour lesquels les teneurs en certains N- et OHAP ont été mesurées. Parmi ces matériaux, les particules Diesel (SRM 1650b, 10 mg, n=3) et les poussières urbaines (SRM 1649a, 50 mg, n=3) possèdent des valeurs de concentrations certifiées ou de référence pour quelques NHAP. Les autres matériaux analysés ne possèdent aucune concentration en N- et OHAP certifiée : poussières urbaines (SRM 1648a, 50 mg, n=3), poussières d'intérieur (SRM 2584, 50 mg, n=3), particules d'échappements des véhicules (CRM No.8, 50 mg, n=3) et suies de combustion de kérosène simulé (ICARE, 30 mg, n=1). Ces six types d'échantillons ont été choisis car ils représentent différentes matrices complexes qui peuvent être rencontrées dans l'air ambiant ou à l'émission. Les composés ciblés ont été identifiés par comparaison des temps de rétention et des masses obtenus avec ceux de solutions standard. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Concentrations en N- et OHAP (ng g⁻¹) mesurées dans les différents types de particules

Analyte	Poussières urbaines SRM 1648 ^a	Poussières urbaines SRM 1649 ^a	Poussières d'intérieur SRM 2584 ^a	Particules Diesel SRM 1650 ^a	Poussières d'émission véhiculaire NIES No8 ^a	Suies de combustion de kérosène simulé ICARE ^b
9,10-anthraquinone	3158 ± 480	2357 ± 183	1669 ± 215	37543 ± 3941	14058 ± 848	39289 ± 3348
phénanthrène-9,10-dione	520 ± 30	1133 ± 152	< 92	26139 ± 2502	11368 ± 1023	< 1585
2-méthyl-9,10-anthraquinone	1434 ± 175	986 ± 125	511 ± 7	30333 ± 2638	4053 ± 426	< 4544
benzo[a]fluorène-11-one	2491 ± 327	1980 ± 167	924 ± 79	4776 ± 638	1504 ± 230	11686 ± 1537
benzanthrone	4488 ± 659	4661 ± 460	640 ± 32	8725 ± 1016	1894 ± 173	227176 ± 29747
chrysène-5,6-dione	< 2472	< 3734	< 2314	< 10361	< 1493	< 39932
2-fluorènegcarboxaldéhyde	< 1510	< 2281	< 1414	< 6329	< 912	1128063 ± 98066
benzo[a]anthracène-7,12-dione	3338 ± 353	3442 ± 322	1622 ± 213	< 3996	< 576	< 15400
5,12-naphthacènequinone	< 6987	< 10554	< 6540	< 29281	< 4220	< 112851
1-nitrofluoranthène	518 ± 37	591 ± 63	< 90	< 403	< 58	< 1555
3-nitrofluoranthène	< 73	< 110	< 68	< 305	< 44	< 1174
9-nitroanthracène	< 82	< 124	< 77	8541 ± 743	947 ± 70	< 1328
7-nitrobenzo[a]anthracène	< 50	< 75	< 46	< 208	< 30	< 800
6-nitrochrysène	< 47	< 71	< 44	< 197	< 28	< 759
1-nitropyrene	116 ± 13	123 ± 3	< 44	8652 ± 1150	< 28	< 759
2-nitropyrene	< 200	< 302	< 187	< 838	< 121	< 3230
2-nitronaphtalène	< 541	< 816	< 506	< 2265	< 326	< 8730
5-nitroacénaphthène	< 591	< 893	< 554	< 2479	< 357	< 9553
1,5-dinitronaphtalène	< 102	246 ± 18	< 96	2058 ± 479	< 62	< 1650
2-nitrofluorène	< 352	< 531	< 329	< 1474	< 212	< 5681
6-nitrobenzo[a]pyrène	42 ± 2	< 37	< 23	383 ± 69	< 15	< 394

^a l'incertitude représente l'écart-type pour n=3 ; ^b n=1 (3 injections) ; les valeurs inférieures représentent les L.D.

Les concentrations mesurées dans les poussières urbaines SRM 1648 et SRM 1649 sont du même ordre de grandeur. Cette étude est à notre connaissance la première à rapporter des concentrations en OHAP dans le SRM 2584. En effet, les contaminants organiques n'ont pas été caractérisés dans ce matériau jusqu'à récemment (Stapleton *et al.*, 2005 ; Poster *et al.*, 2007), bien que Lewis *et al.* (1999) ont rapporté des valeurs de concentrations pour 10 HAP. Les OHAP sont autant présents dans les poussières d'intérieur que dans les poussières urbaines.

Une différence notable entre les particules atmosphériques et les particules collectées à l'émission d'un moteur Diesel (SRM 1650) est l'abondance importante des NHAP dans ces dernières. La concentration en 1-nitropyrene dans les particules Diesel est jusqu'à 1000 fois plus importante que celles mesurées dans les particules atmosphériques. Le 1,5-dinitronaphtalène et le 6-nitrobenzo[a]pyrene sont aussi présents dans les particules Diesel à des teneurs beaucoup plus importantes que dans les poussières urbaines SRM 1648 et SRM 1649. Concernant les OHAP, la 9,10-anthraquinone et la benzanthrone apparaissent comme les dérivés oxygénés des HAP les plus abondants dans tous les types d'échantillons avec les concentrations les plus importantes dans les particules Diesel. Les quelques OHAP quantifiés dans les suies de combustion de kérosène simulé sont à des concentrations largement supérieures à celles mesurées dans les matériaux de référence.

Les Tableau 27 et Tableau 28 comparent les concentrations mesurées et celles obtenues dans d'autres études pour les SRM 1649 et 1650. Les concentrations des OHAP mesurées dans les poussières urbaines 1649a sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par GC/MS dans d'autres études antérieures. La valeur haute obtenue pour le 1-nitrofluoranthène peut indiquer que l'analyse n'est pas assez spécifique pour ce composé et peut inclure dans la mesure le 2-nitrofluoranthène. Malgré une limite de détection suffisamment faible, le 7-nitrobenzo[a]anthracène n'a pas été détecté dans les poussières urbaines. Cette contradiction pourrait s'expliquer par une extraction inefficace à partir des particules si le composé est piégé au cœur de la particule, puisque son rendement de récupération déterminé à partir de filtres vierges dopés était excellent (>95%). Cette étude est à notre connaissance seulement la deuxième à rapporter des concentrations en OHAP dans ces particules Diesel. La plupart des concentrations en NHAP dans ces mêmes particules sont inférieures à nos limites de détection.

Tableau 27 : Concentrations en N- et OHAP (ng g⁻¹) mesurées dans les poussières urbaines SRM 1649

	Ce travail ^a	NIST	Albinet <i>et al.</i> , 2006 ^e	Fernandez & Bayona, 1992 ^d	Durant <i>et al.</i> , 1998 ^f	Cho <i>et al.</i> , 2004 ^g	Chiu & Miles, 1996 ^h	Bamford <i>et al.</i> , 2003 ^h	Crimmins & Baker, 2006 ^h	Oda <i>et al.</i> , 1998
Extraction	ASE	ASE	ASE		Soxhlet	Ultrasons		ASE	Ultrasons	Soxhlet
Analyse	LC/MS	GC/MS	GC/MS		GC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/MS
9,10-anthraquinone	2357 ± 183	-	2238 ± 363	220 ± 40	2700 ± 120	2030 ± 192	-	-	-	1600
phénanthrène-9,10-dione	1133 ± 152	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-méthyl-9,10-anthraquinone	986 ± 125	-	-	-	-	-	-	-	-	1200
benzo[a]fluorène-11-one	1980 ± 167	-	3512 ± 284	1890 ± 300	1900 ± 210	-	-	-	-	-
benzanthrone	4661 ± 460	-	3715 ± 872	1310 ± 20	4500 ± 340	-	-	-	-	6700 ⁱ
chrysène-5,6-dione	< 3734	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-fluorèncarboxaldéhyde	< 2281	-	-	-	-	-	-	-	-	-
benzo[a]anthracène-7,12-dione	3442 ± 322	-	8459 ± 797	7465 ± 1100	2400 ± 250	-	-	-	-	-
5,12-naphthacènequinone	< 10554	-	-	-	-	-	-	-	-	2600
1-nitrofluoranthène	591 ± 63	-	-	-	-	-	-	<2	-	-
2-nitrofluoranthène	-	313 ± 38 ^b	316,1 ± 47,4	-	-	-	315,0 ± 29,0	286,5 ± 32,8	-	-
3-nitrofluoranthène	< 110	4,5 ± 1,8 ^b	-	-	-	-	-	4,5 ± 1,8	1,9 ± 0,15	-
9-nitroanthracène	< 124	33,4 ± 6,1 ^b	39,1 ± 4,2	-	-	-	34,0 ± 1,0	35,9 ± 0,6	70 ± 11	-
7-nitrobenzo[a]anthracène	< 75	27,8 ± 6,7 ^b	11,1 ± 7,2	-	-	-	25,0 ± 1,0	35,1 ± 3,6	15 ± 2,0	-
6-nitrochrysène	< 71	4,01 ± 0,52 ^b	1,8 ± 0,3	-	-	-	3,0 ± 0,6	4,4 ± 0,2	2,5 ± 0,6	-
1-nitropyrène	123 ± 3	70,9 ± 4,3 ^b	104,5 ± 6,4	-	-	-	78,0 ± 8,0	71,5 ± 5,2	40 ± 3,6	-
2-nitropyrène	< 302	24,4 ± 4,0 ^c	190,0 ± 51,4	-	-	-	-	24,4 ± 4,1	7,0 ± 0,1	-
2-nitronaphtalène	< 816	10,0 ± 0,5 ^c	12,0 ± 2,4	-	-	-	-	10,0 ± 0,5	12 ± 1,7	-
5-nitrocénaphthène	< 893	3,1 ± 0,3 ^c	-	-	-	-	-	3,1 ± 0,3	4,2 ± 3,1	-
1,5-dinitronaphtalène	246 ± 18	-	-	-	-	-	-	-	nd	-
2-nitrofluorène	< 531	-	<0,4	-	-	-	<2	<3	2,6 ± 3,4	-
6-nitrobenzo[a]pyrène	< 37	-	25,0 ± 6,7	-	-	-	<0,8	<40	nd	-

^a L'incertitude représente l'écart-type pour n=3; ^b valeur certifiée; ^c valeur de référence; ^d n=1; ^e n=6; ^f n=1 (3 injections); ^g n=12; ^h n=3; ⁱ benzantrone et 1-pyrèncarboxaldéhyde sont co-élus. nd : non détecté ; les valeurs inférieures représentent les LD.

Tableau 28 : Concentrations en N- et OHAP (ng g⁻¹) mesurées dans les particules Diesel SRM 1650

	Ce travail ^a	NIST	Schauer <i>et al.</i> , 2004 ^d	Bamford <i>et al.</i> , 2003 ^d	Crimmins & Baker, 2006 ^d	Turrio- Baldassarri <i>et al.</i> , 2003 ^d	Oda <i>et al.</i> , 1998
Extraction	ASE	ASE	Ultrasons	ASE	Ultrasons	ASE	Soxhlet
Analyse	LC/MS	GC/MS	LC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/MS
9,10-anthraquinone	37543 ± 3941	-	-	-	-	-	62000
phénanthrène-9,10-dione	26139 ± 2502	-	-	-	-	-	-
2-méthyl-9,10-anthraquinone	30333 ± 2638	-	-	-	-	-	46000
benzo[a]fluorène-11-one	4776 ± 638	-	-	-	-	-	-
benzanthrone	8725 ± 1016	-	-	-	-	-	24000 ^e
chrysène-5,6-dione	< 10361	-	-	-	-	-	-
2-fluorèncarboxaldéhyde	< 6329	-	-	-	-	-	-
benzo[a]anthracène-7,12-dione	< 3996	-	-	-	-	-	-
5,12-naphthacènequinone	< 29281	-	-	-	-	-	16000
1-nitrofluoranthène	< 403	272 ± 6 ^c	-	274 ± 12	-	-	-
2-nitrofluoranthène	-	208 ± 9	240 ± 10	201 ± 12	230 ± 9	-	-
3-nitrofluoranthène	< 305	65,1 ± 3,4 ^c	<30	65,2 ± 7,4	54 ± 3,8	180 ± 20	-
9-nitroanthracène	8541 ± 743	5890 ± 310 ^b	930 ± 150	6080 ± 190	13000 ± 350	-	-
7-nitrobenzo[a]anthracène	< 208	967 ± 42 ^b	2230 ± 130	995 ± 68	390 ± 48	-	-
6-nitrochrysène	< 197	45,5 ± 1,9 ^b	<30	44,4 ± 3,4	36 ± 3,4	-	-
1-nitropyrène	8652 ± 1150	18200 ± 200 ^b	16100 ± 1200	18330 ± 340	16000 ± 1200	20200 ± 400	-
2-nitropyrène	< 838	-	-	<4	nd	-	-
2-nitronaphtalène	< 2265	236 ± 3 ^c	140 ± 30	238 ± 3	116 ± 2,9	240 ± 10	-
5-nitroacénaphthène	< 2479	36,9 ± 1,3 ^c	-	37 ± 2,9	46 ± 5,5	-	-
1,5-dinitronaphtalène	2058 ± 479	-	-	-	nd	-	-
2-nitrofluorène	< 1474	45,5 ± 1,4 ^c	240 ± 10	46,2 ± 2,6	44 ± 3,3	580 ± 40	-
6-nitrobenzo[a]pyrène	383 ± 69	1390 ± 100 ^b	1440 ± 60	1442 ± 47	970 ± 300	-	-

^a l'incertitude représente l'écart-type pour n=3; ^b valeur certifiée; ^c valeur de référence; ^d n=3; ^e benzanthrone et 1-pyrèncarboxaldéhyde sont co-élués. nd: non détecté ; les valeurs inférieures représentent les LD.

2.5.2 *Particules de l'air ambiant*

La méthode analytique a également été appliquée à des échantillons de particules atmosphériques prélevés à Douai dans un premier temps à l'aide du Partisol Speciation 2300. Malgré une période de prélèvement relativement longue, le faible débit du Partisol nous amène à être en dessous des limites de détection lors de l'analyse des N- et OHAP. Nous avons donc exploité des échantillons obtenus à l'aide d'un préleveur à haut-débit (Digital DA-80, Megatec ; débit : $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) sur le site de Douai. Les filtres utilisés sont des filtres en fibres de verre recouverts de Téflon ($\varnothing = 150 \text{ mm}$, Pallflex TX40HI20WW, VWR) permettant de récupérer les particules PM_{10} du volume d'air échantillonné. La durée d'échantillonnage est de 24 h, soit 720 m^3 d'air. Les filtres à notre disposition couvraient deux périodes de prélèvement : 01–07 janvier 2004 (hiver) et 01–07 août 2004 (été). La température ambiante de l'air et l'humidité relative ont varié entre $15\text{--}36^\circ\text{C}$ et $7\text{--}99\%$ pour la période estivale et entre $-8\text{--}10^\circ\text{C}$ et $41\text{--}100\%$ pour la période hivernale, respectivement.

Pour la détermination gravimétrique de la masse des échantillons prélevés, les filtres sont conditionnés à température (20°C) et humidité relative (55%) constantes dans un dessiccateur pendant deux jours avant leur pesée. Après pesée sur une balance (Mettler, Giessen, Allemagne), les échantillons sont recouverts de feuilles d'aluminium et stockés dans un dessiccateur jusqu'à leur analyse.

La Figure 52 illustre les contributions respectives des N- et OHAP, à la somme des dérivés durant l'été et l'hiver 2004. Aucune correction liée à d'éventuels artefacts de prélèvement n'a été effectuée. On peut constater que la benzanthrone et la benzo[a]anthracène-7,12-dione sont les deux OHAP prépondérants durant les deux saisons et peuvent compter individuellement pour environ 40% de la totalité des dérivés quantifiés. Sur la période hivernale, le 2-fluorènicarboxaldéhyde représente aussi un composé majoritaire. Le 9-nitroanthracène et le 1-nitrofluoranthène sont les NHAP prépondérants durant les deux saisons. Ils peuvent représenter respectivement jusqu'à 6% et 16% de la totalité des dérivés quantifiés sur les deux saisons. Comme pour les OHAP, leurs proportions varient selon la saison d'échantillonnage.

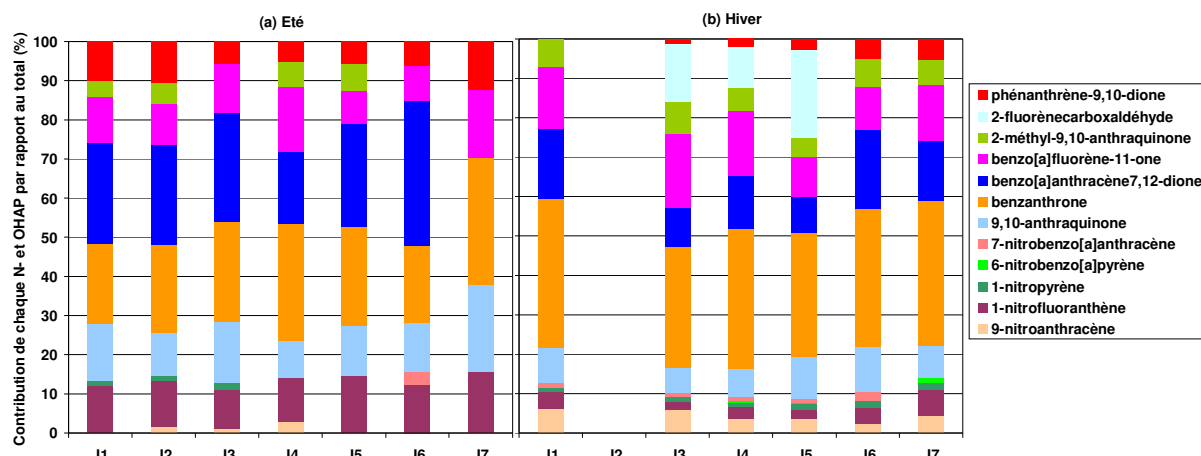


Figure 52 : Profil de la phase particulaire en N- et OHAP sur le site de fond urbain de Douai (a) durant l'été 2004 ; (b) durant l'hiver 2004

Toutes les concentrations en N- et OHAP indiquent de fortes variations saisonnières entre l'hiver et l'été : les concentrations mesurées en hiver étant jusqu'à un ordre de grandeur plus élevées que celles mesurées en été comme l'illustre la Figure 53.

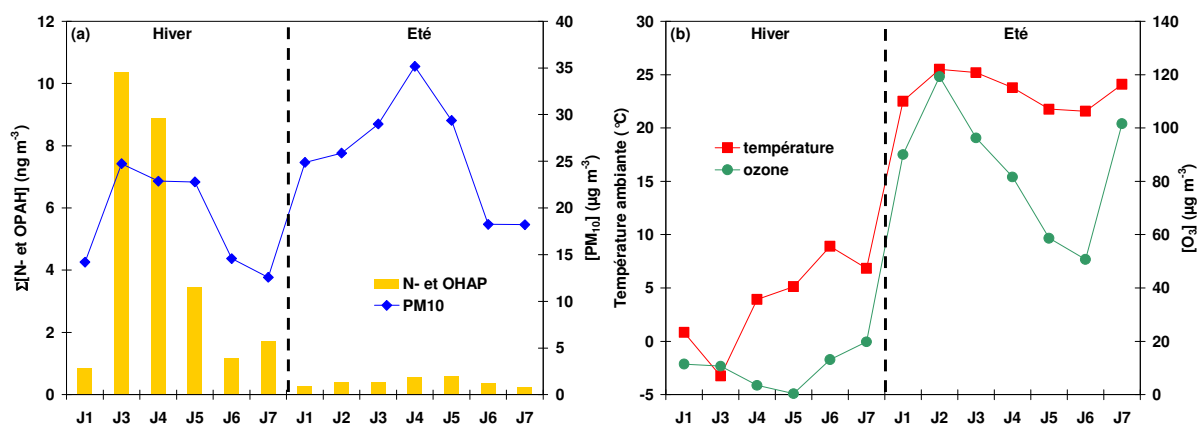


Figure 53 : Variations quotidiennes (a) des concentrations totales en N- et OHAP et en PM10 (b) de la température et des concentrations totales en ozone

Ceci peut s'expliquer par la présence de sources d'émission additionnelles de ces composés (chauffage domestique en hiver) (Marchand *et al.*, 2004 ; Aymoz *et al.*, 2007) mais aussi d'une plus faible dégradation de ces composés à cause d'une photolyse moins importante (Finlayson-Pitts & Pitts, 1986 ; Schnelle-Kreis *et al.*, 2001). En effet cette dernière hypothèse est en accord avec l'évolution des concentrations moyennes en ozone mesurées durant les deux saisons (Figure 53). Étant donné les temps d'échantillonnage relativement longs, l'oxydation des composés précurseurs pendant l'échantillonnage peut aussi se produire amenant à un artefact positif (Liu *et al.*, 2006). Ainsi les OHAP à 4-5 cycles tels que la benzanthrone, la benzo[a]anthracène-7,12-dione et la benzo[a]fluorène-11-one ont la possibilité de se former par l'oxydation de leurs

précurseurs qui sont majoritairement présents dans la phase particulaire pendant la période d'échantillonnage. De plus ces mêmes OHAP sont majoritairement associés à la phase particulaire et seront probablement moins affectés par les phénomènes de volatilisation par rapport aux dérivés à 2-3 cycles. Les niveaux de concentrations en OHAP sur le site de fond urbain de Douai sont inférieurs à ceux reportés dans des études antérieures pour des sites de typographies similaires (Tableau 29). Concernant les NHAP les concentrations mesurées sont du même ordre de grandeur voir supérieures à celles reportées dans d'autres sites urbains (Tableau 30).

Tableau 29 : Comparaison des niveaux de concentrations en OHAP en milieu urbain (pg m⁻³)

Analyte	Ce travail ^a Douai, France		Delhomme <i>et al.</i> , 2008 ^a Tempe, Etats-Unis	Schnelle-Kreis <i>et al.</i> , 2001 ^a Munich, Allemagne	Allen <i>et al.</i> , 1997 Boston, Etats-Unis	Cho <i>et al.</i> , 2004 ^a Californie, Etats-Unis	Del Rosaria Sienra, 2006 Santiago, Chili	Liu <i>et al.</i> , 2006 Augsburg, Allemagne	Oda <i>et al.</i> , 2001 Kurashiki, Japon	Wilson <i>et al.</i> , 1995 Houston, Etats-Unis	
	Eté 2004	Hiver 2004	Mars-Mai 2005	1996-1998		Mai-Juil. 2001	Hiver 2000 (n=6)	Printemps 2000 (n=8)	Eté 2004 (n=6)	Mars 1997 (n=3)	1990-1991
9,10-antraquinone	55 (40-77)	336 (75-657)	1630 (620-2400)	-	-	130 (50-180)	-	-	-	-	-
phénanthrène-9,10-dione	31 (24-44)	111 (57-182)	1900 (800-3600)	-	430	322 (150-430)	-	-	-	-	-
2-méthyl-9,10-antraquinone	27 (11-39)	299 (61-843)	1310 (240-2680)	-	-	-	1120 ± 970	490 ± 530	-	4800 ± 1300	-
benzo[a]fluorène-11-one	50 (33-96)	714 (130-1977)	-	1310 (240-2680)	1030	-	-	-	110	-	-
benzanthrone	104 (56-171)	1468 (327-3201)	1250 (260-2200)	-	1180	-	-	-	-	6800 ± 1300 ^b	-
chrysène-5,6-dione	< 0,7	< 0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-fluorèncarboxaldéhyde	< 0,5	1071 (771-1523)	-	-	-	-	170 ± 420 ^b	0 ± 0	-	1300 ± 260 ^c	-
benzo[a]anthracène-7,12-dione	116 (71-156)	530 (153-1208)	350 (220-460)	410 (160-850)	-	-	1370 ± 600	470 ± 290	82	-	79
5,12-naphthacènequinone	< 2	< 2	nd	-	320	-	1430 ± 1100	320 ± 400	-	480 ± 470	-

^a concentration moyenne (min-max) ; ^b benzanthrone + 1-pyrèncarboxaldéhyde ; ^c anthrone + 2-fluorèncarboxaldéhyde ; nd : non détecté ; les valeurs inférieures représentent les LD.

Tableau 30 : Comparaison des niveaux de concentrations en NHAP en milieu urbain (pg m⁻³)

Analyte	Ce travail ^a Douai, France		Marino <i>et al.</i> , 2000 Athènes, Grèce		Dimashki <i>et al.</i> , 2000b Birmingham, Royaume-Uni	Bamford & Baker, 2003 Baltimore, Etats-Unis		Ladji <i>et al.</i> , 2007 Alger, Algérie		Cecinato <i>et al.</i> , 1999 Rome, Italie	Albinet <i>et al.</i> , 2007 ^a Marseille, France	Hien <i>et al.</i> , 2007 Ho Chi Min, Vietnam
	Eté 2004	Hiver 2004	Eté 1996	Hiver 1996	Nov. 1995- Fév. 1996	Janvier 2001	Juillet 2001	Eté 2002	Hiver 2003	Déc. 1994	Eté 2004 (n=12)	2005-2006 (n=60)
1-nitrofluoranthène	51 (33-86)	126 (36-269)	-	-	-	0,19	0,03	-	-	-	-	-
2-nitrofluoranthène	-	-	20	210	220	60	99	4	46	350	-	165 ± 65
3-nitrofluoranthène	< 0,02	< 0,02	-	-	-	0,49	0,28	nd	0,4	-	-	-
9-nitroanthracène	9 (5-17)	204 (29-613)	-	-	190	64	53	13	25	-	-	-
7-nitrobenzo[a]anthracène	< 0,01	52 (12-95)	-	-	30	23	3,4	-	-	-	3,8 (0,2-9,9)	-
6-nitrochrysène	< 0,01	< 0,01	-	-	-	0,42	0,10	-	-	-	33,1 (0,1-147,5)	-
1-nitropyrène	6 (4-7)	54 (10-121)	20	180	90	27	8,1	nd	9,6	100	60,7 (14,9-222,1)	8,1 ± 3,9
2-nitropyrène	< 0,06	< 0,06	10	80	-	6,5	2,7	-	-	-	33,6 (12,5-69,8)	-
2-nitronaphtalène	< 0,15	< 0,2	-	-	-	39	< 12	-	-	-	-	-
5-nitroacénaphthène	< 0,2	< 0,2	-	-	-	0,57	24	-	-	-	-	-
1,5-dinitronaphtalène	< 0,03	< 0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-nitrofluorène	< 0,1	< 0,1	-	-	-	0,44	0,14	-	-	-	-	-
6-nitrobenzo[a]pyrène	< 0,01	22 (12-33)	-	-	-	1,7	1,4	-	-	-	5,9 (0,2-35,6)	-

^a concentration moyenne (min-max) ; nd : non détecté ; les valeurs inférieures représentent les LD.

3 Développement et optimisation d'outils analytiques pour la quantification des acides monocarboxyliques dans la fraction organique des aérosols atmosphériques

3.1 Développement et optimisation d'une méthode d'analyse des acides monocarboxyliques par UPLC/ES/TOF-MS

3.1.1 Les composés retenus

Les acides carboxyliques font partie des espèces chimiques prépondérantes de la matière organique particulaire. Cependant, la plupart des études portant sur les concentrations en acides monocarboxyliques (MCA) dans l'atmosphère se focalisent uniquement sur les acides de faible masse moléculaire solubles dans l'eau, incluant les acides formique et acétique. Ces acides sont présents dans la phase gazeuse mais aussi partitionnés dans la phase aqueuse des gouttelettes. Nos travaux ont porté sur des acides de plus haut poids moléculaires ($> C_{12}$) qui sont moins solubles dans l'eau. Ces composés constituent la classe de composés organiques la plus abondante observée dans les particules fines en milieu urbain (Rogge *et al.*, 1993e). L'objectif a donc été de développer une méthode analytique pour la quantification simultanée de 16 MCA saturés à longues chaînes carbonées ($C_{12,0}$ à $C_{28,0}$) et de l'acide benzoïque. Les propriétés physico-chimiques de ces composés sont présentées dans l'Annexe 11.

3.1.2 Appareillage

La méthode mise en place pour l'analyse des MCA dans l'air ambiant fait appel à la chaîne analytique qui est utilisée pour les dérivés des HAP, la sonde APCI est remplacée par une sonde *electrospray* (ES) bien adaptée pour des composés facilement ionisables. Les conditions d'ionisation étant douces, les analytes ont été détectés en tant qu'ions moléculaires $[M-H]^-$ correspondant à la perte du proton situé sur la fonction carboxylique. Les paramètres du spectromètre de masse ont été optimisés selon la procédure explicitée dans la Partie 2 (§4.2.3.4) dans les domaines d'optimisation présentés dans le Tableau 31 ci-après.

Tableau 31 : Paramètres optimisés de l'ES/TOF-MS

Paramètres	Domaines
Tension du capillaire	1000-3000 V
Tension de cône	0-100 V
Température de désolvatation	250-450°C
Température de la source	80-150°C
Débit de désolvatation	500-700 L h ⁻¹
Débit du cône	0-50 L h ⁻¹
Tension du guide d'ions	0-20 V
Tension de la 1 ^{ère} ouverture	0-50 V

3.1.3 Optimisation de la séparation chromatographique

La séparation chromatographique est effectuée à l'aide d'une colonne Acquity UPLC™ BEH C₁₈ (100 × 2,1 mm ; 1,7 μm ; Waters) thermostatée à 30°C. Différentes conditions d'élution avec de l'eau, du méthanol et de l'acétonitrile et différentes concentrations en acide dans la phase mobile ont été testées. En effet, dans le but de réduire les effets de traînée de pic et d'améliorer la séparation chromatographique des MCA, un acide organique (acide formique) a été ajouté à la phase mobile afin d'abaisser le pH (valeurs des pKa en Annexe 11). Cependant la dissociation partielle des acides carboxyliques dans ces conditions provoque une ionisation moins efficace dans la source *electrospray*. Dans ces travaux, le meilleur compromis entre une détection sensible et une séparation raisonnable a été atteint avec l'addition de 5 mM d'acide formique dans la phase aqueuse (Annexe 12).

Finalement, les deux phases mobiles sont : phase A : eau/acétonitrile (90/10 : v/v) + 5 mM acide formique ; phase B : méthanol. Un gradient linéaire a été programmé : 0 min : 90% B ; 10 min : 100% B ; 15 min : 100% B ; 20 min : 90% B. Le débit est de 0,3 mL min⁻¹. Le volume d'injection est de 5 μL.

La séparation chromatographique d'acides carboxyliques à l'aide de colonnes C₁₈ en phase inverse de longueurs traditionnelles 150 ou 250 mm a déjà été décrite (Antilla *et al.*, 2005 ; Pól *et al.*, 2006 ; Käkölä *et al.*, 2007). Ces séparations nécessitent généralement plus de 25 min pour la séparation et l'élution complètes des analytes ciblés (temps d'analyse supérieur à 70 min pour la séparation de MCA entre C_{8:0} et C_{28:0} dans les travaux d'Antilla *et al.*, 2005 par exemple). L'utilisation de colonnes Acquity UPLC™ possédant une longueur de 100 mm nous a permis de réduire significativement la durée des analyses (Figure 54), le temps de retour à l'équilibre après le gradient et la consommation de solvants. La diminution de la résolution par l'utilisation de colonnes courtes est compensée par la faible taille des particules (< 2 μm). En effet, un temps d'analyse total de 20 min pour les MCA (C_{12:0}-C_{28:0}) a été obtenu après optimisation incluant les temps de ré-équilibrage de la colonne après le gradient d'élution. Un temps de ré-équilibrage de

5 min (temps nécessaire pour éluer un volume de solvant supérieur à 2,5 fois le volume de la colonne) est suffisant pour obtenir des temps de rétention répétables (CV < 0,6%).

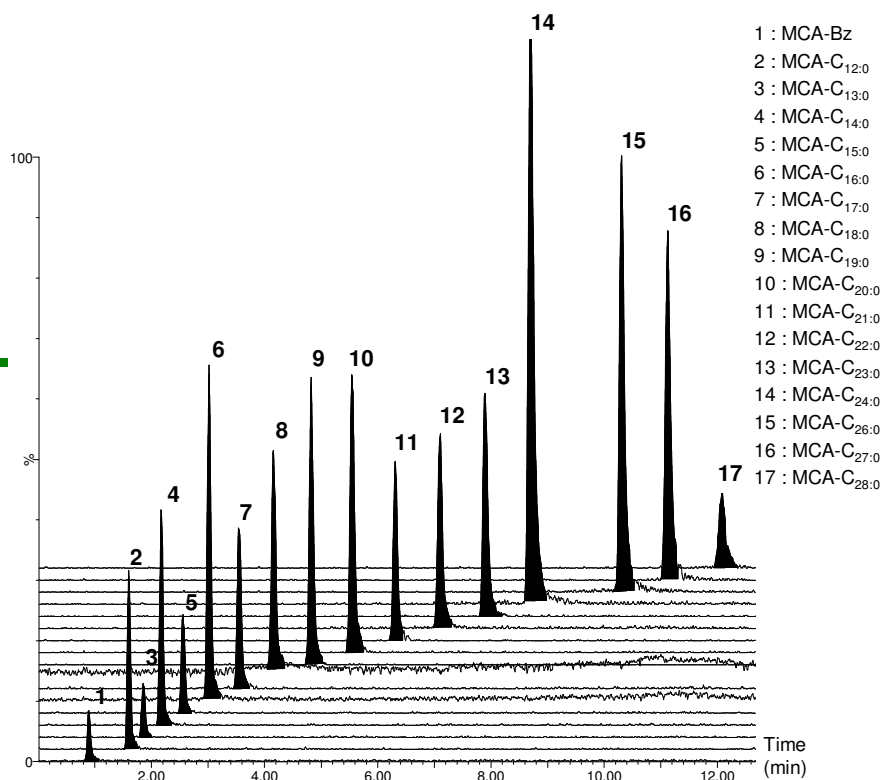


Figure 54 : Chromatogrammes extraits pour chaque masse moléculaire d'une solution étalon de MCA

3.1.4 Optimisation de la spectrométrie de masse

La sensibilité de la détection en ES/TOF-MS est fortement dépendante de l'optimisation des paramètres opératoires du détecteur. Les différentes conditions opératoires de l'interface *electrospray* et de la zone de transfert des ions ont ainsi été optimisées pour l'ensemble des MCA (C₁₂-C₂₄) disponibles lors de ces essais de la même manière que pour les dérivés des HAP (Annexe 13). Les conditions opératoires finalement utilisées pour les analyses des extraits de particules atmosphériques sont résumées dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Conditions opératoires pour l'analyse des MCA par UPLC/ES/TOF-MS

Condition opératoire	Valeur de réglage
Tension capillaire	3000 V
Tension de cône	60 V
Température de désolvation	400°C
Température de la source	150°C
Débit de désolvation	700 L h ⁻¹
Débit du cône	20 L h ⁻¹
Guide d'ion 1	5 V
Tension appliquée sur la 1 ^{ère} ouverture	20 V

3.1.5 Ionisation des acides carboxyliques

En mode négatif, l'obtention de l'ion $[M-H]^-$ par déprotonation de la fonction acide carboxylique sera majoritairement recherchée. Très souvent aussi, la présence d'ions « adduits » peut être observée avec les cations des métaux alcalins (Na^+ , K^+). Dans notre cas, le sodium peut être issu de la solution d'acide formique ou des solvants. Il est possible d'observer des ions dimères déprotonés $[2M-H]^-$, des ions dimères adduits ou encore des agrégats avec des molécules de solvant lorsque les solutions sont trop concentrées en molécules échantillons ou que celles-ci possèdent une certaine affinité pour s'associer entre elles ou avec le solvant (ex : $M+46$ peut correspondre à $[M-H+HCOOH]^-$, agrégat avec une molécule d'acide formique). La fonction acide carboxylique étant fortement polaire et à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogène, des ponts hydrogène vont se créer par exemple avec un solvant polaire comme l'eau ou l'alcool. Ces ions supplémentaires doivent être théoriquement considérés pour l'analyse quantitative des acides carboxyliques. Cependant les conditions d'élution (débit, nature de la phase mobile) et d'ionisation étant identiques d'une analyse à l'autre, la réponse du détecteur par rapport à l'ion $[M-H]^-$ restera inchangée.

3.1.6 Précision dans la mesure des masses

La précision obtenue dans la mesure des masses des molécules déprotonées issues des MCA sélectionnés est indiquée dans le Tableau 33. Cet écart est inférieur à 1,5 mDa pour l'ensemble des masses mesurées excepté pour le MCA-Bz.

Tableau 33 : Formules moléculaires déterminées par UPLC/ES/TOF-MS

Analyte	Formule brute	m/z expérimental	m/z théorique	Erreur	
				Absolue (mDa)	Relative (ppm)
MCA-C _{12:0}	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	199,1691	199,1698	-0,7	-3,51
MCA-C _{13:0}	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	213,1855	213,1855	0,0	0,00
MCA-C _{14:0}	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	227,2016	227,2011	0,5	2,20
MCA-C _{15:0}	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	241,2164	241,2168	-0,4	-1,66
MCA-C _{16:0}	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	255,2316	255,2324	-0,8	-3,13
MCA-C _{17:0}	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	269,2480	269,2481	-0,1	-0,37
MCA-C _{18:0}	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	283,2638	283,2637	0,1	0,35
MCA-C _{19:0}	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	297,2793	297,2794	-0,1	-0,34
MCA-C _{20:0}	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	311,2956	311,2950	0,6	1,90
MCA-C _{21:0}	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	325,3117	325,3107	1,0	3,07
MCA-C _{22:0}	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	339,3265	339,3263	0,2	0,59
MCA-C _{23:0}	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	353,3428	353,3420	0,8	2,26
MCA-C _{24:0}	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	367,3575	367,3576	-0,1	-0,27
MCA-C _{26:0}	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	395,3897	395,3889	0,8	2,02
MCA-C _{27:0}	C ₂₇ H ₅₄ O ₂	409,4059	409,4046	1,3	3,18
MCA-C _{28:0}	C ₂₈ H ₅₆ O ₂	423,4213	423,4202	1,1	2,60
MCA-Bz	C ₇ H ₆ O ₂	121,0300	121,0290	1,0	8,26

3.1.7 Quantification

La quantification des MCA est effectuée aussi par étalonnage externe à l'aide de solutions étalons préparées dans le méthanol à des concentrations variant de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ à 4mg L^{-1} . L'étalonnage a été mené avec les conditions opératoires décrites dans le Tableau 32, en mode négatif.

Les expressions mathématiques des droites d'étalonnage non forcées par l'origine ont été déterminées pour les 17 MCA à l'aide du logiciel Wavemetrics Igor Pro 6.05. Les limites de détection et de quantification ont été calculées à l'aide du logiciel MassLynx 4.1 (Tableau 34).

D'après les résultats obtenus, la linéarité de la réponse analytique sur la gamme de concentrations étudiée est excellente ($R^2 > 0,9930$). La précision de la méthode a été testée de la même manière que pour les dérivés des HAP (§ 2.1.6). D'après les résultats obtenus, la méthode développée est précise ($CV < 5,7\%$ et $12,7\%$ respectivement pour les analyses de répétabilité et de reproductibilité). De plus, les coefficients de variation pour les temps de rétention sont inférieurs à $1,2\%$ pour les analyses de répétabilité et de reproductibilité.

Tableau 34 : Données chromatographiques des MCA par UPLC/ES/TOF-MS

Analyte	Temps de rétention moyen (min)	Gamme de concentrations ($\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$)		Droite d'étalonnage ^a	Coefficient de détermination (R^2)	Limite de détection (pg)
		Limite inférieure	Limite supérieure			
MCA-Bz	0,89	0,03	0,5	$y = (29 \pm 2) \cdot x + (0 \pm 1)$	0,9956	75
MCA-C _{12:0}	1,60	0,05	4,0	$y = (64 \pm 2) \cdot x + (3 \pm 2)$	0,9980	50
MCA-C _{13:0}	1,85	0,03	0,6	$y = (66 \pm 2) \cdot x + (-1 \pm 1)$	0,9991	40
MCA-C _{14:0}	2,17	0,04	1,6	$y = (89 \pm 3) \cdot x + (2 \pm 4)$	0,9957	35
MCA-C _{15:0}	2,55	0,02	0,8	$y = (129 \pm 3) \cdot x + (-3 \pm 2)$	0,9990	20
MCA-C _{16:0}	3,01	0,04	1,6	$y = (151 \pm 2) \cdot x + (2 \pm 1)$	0,9997	65
MCA-C _{17:0}	3,54	0,02	0,9	$y = (170 \pm 1) \cdot x + (0 \pm 1)$	0,9999	25
MCA-C _{18:0}	4,15	0,04	0,8	$y = (213 \pm 3) \cdot x + (5 \pm 2)$	0,9994	60
MCA-C _{19:0}	4,81	0,02	0,3	$y = (306 \pm 7) \cdot x + (0 \pm 2)$	0,9986	5
MCA-C _{20:0}	5,53	0,02	0,3	$y = (339 \pm 10) \cdot x + (3 \pm 2)$	0,9979	10
MCA-C _{21:0}	6,30	0,008	0,1	$y = (474 \pm 12) \cdot x + (0 \pm 1)$	0,9983	4,5
MCA-C _{22:0}	7,08	0,008	0,1	$y = (549 \pm 26) \cdot x + (2 \pm 3)$	0,9956	8
MCA-C _{23:0}	7,90	0,007	0,1	$y = (754 \pm 28) \cdot x + (2 \pm 2)$	0,9960	4
MCA-C _{24:0}	8,68	0,02	0,2	$y = (890 \pm 32) \cdot x + (3 \pm 3)$	0,9963	7
MCA-C _{26:0}	10,31	0,007	0,06	$y = (1506 \pm 90) \cdot x + (2 \pm 4)$	0,9930	4
MCA-C _{27:0}	11,12	0,003	0,06	$y = (2479 \pm 97) \cdot x + (2 \pm 3)$	0,9955	1
MCA-C _{28:0}	12,08	0,01	0,2	$y = (432 \pm 11) \cdot x + (0 \pm 2)$	0,9981	10

^a y : aire du pic chromatographique ; x : concentration de la solution étalon ($\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$) ; erreur statistique de 1σ

3.2 Estimation des pertes en MCA lors de l'étape de concentration

Les extraits sont concentrés sous flux d'azote dans les mêmes conditions que celles utilisées dans la procédure des dérivés des HAP et les pertes éventuelles lors de cette étape ont été estimées de la même manière.

Comme le montre la Figure 55, elles peuvent être considérées comme négligeables pour l'ensemble des MCA sauf pour les plus légers (MCA-C_{12:0}, -C_{14:0} et -Bz) et ont été considérées dans l'analyse quantitative.

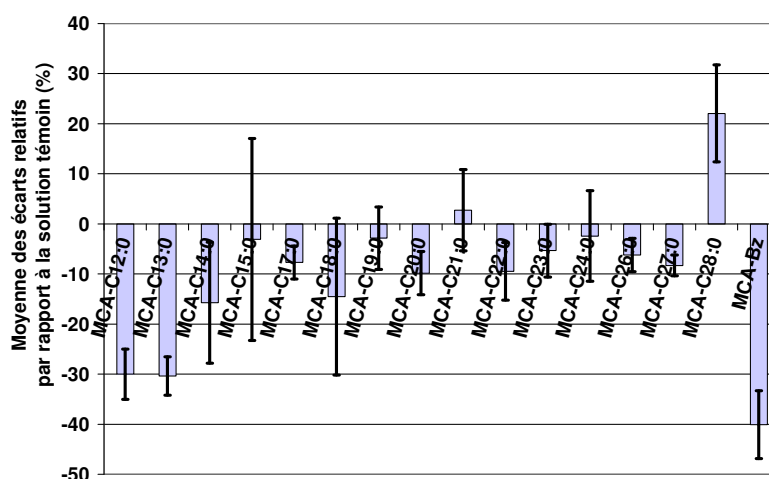


Figure 55 : Estimation des pertes en MCA liées à l'étape de concentration (n=5 ; incertitude : $\pm 1\sigma$)

3.3 Valeurs des blancs de laboratoire

Après conditionnement des filtres, la méthode analytique complète a été appliquée à 5 filtres en fibres de quartz vierge. Les valeurs de ces blancs sont regroupées dans le Tableau 35. La plupart des MCA ne sont pas présents dans les filtres ou à des niveaux bien inférieurs à ceux mesurés dans les échantillons réels. Toutefois, les niveaux des blancs ont été considérés dans la quantification des échantillons réels. Les MCA-C_{16:0} et -C_{18:0} n'ont pas pu être considérés dans la suite des travaux à cause de leur présence systématique dans les blancs de solvant à des niveaux largement supérieurs à ceux mesurés dans les échantillons.

Tableau 35 : Concentrations moyennes en MCA (ng cm⁻²) mesurées dans les blancs de laboratoire (n = 5)

Analyte	Ce travail
MCA-C _{12:0}	< 0,0007
MCA-C _{13:0}	< 0,0006
MCA-C _{14:0}	0,28
MCA-C _{15:0}	0,12
MCA-C _{16:0}	-
MCA-C _{17:0}	0,07
MCA-C _{18:0}	-
MCA-C _{19:0}	< 0,0001
MCA-C _{20:0}	0,07
MCA-C _{21:0}	< 0,0001
MCA-C _{22:0}	0,04
MCA-C _{23:0}	0,02
MCA-C _{24:0}	0,10
MCA-C _{26:0}	0,05
MCA-C _{27:0}	< 0,00001
MCA-C _{28:0}	0,10
MCA-Bz	0,39

Les valeurs inférieures représentent les LD.

3.4 Développement et optimisation d'une méthode d'extraction des MCA par ASE

Comme pour les dérivés des HAP (§ 2.3), nous avons choisi d'étudier l'influence de 5 facteurs sur l'extraction des MCA à l'aide du système ASE. Les facteurs et leurs niveaux de variation sont identiques à ceux utilisés pour l'optimisation des dérivés des HAP sauf pour le niveau haut de la pression qui a été fixé à 3000 psi. Le méthanol a été utilisé comme solvant d'extraction en raison de son utilisation en début de séparation chromatographique.

La matrice d'expériences qui en découle est présentée dans l'Annexe 14. Les valeurs des réponses sont notées pour chaque essai. Il s'agit à chaque fois des rendements d'extraction des MCA dopés sur des filtres vierges.

La répétition d'un programme d'extraction lors de la réalisation du plan d'expériences nous a permis de discriminer les MCA (MCA-C_{17:0} et -Bz) pour lesquels les rendements d'extraction ne sont pas répétables (CV > 15%, non considérés dans le calcul du rendement moyen) et de corriger les réponses expérimentales d'une éventuelle dérive (Annexe 15). Ces fortes variations de rendements d'extraction peuvent être liées à un niveau de contamination des filtres et/ou des cellules d'extraction variable d'un essai à l'autre. L'effet de chaque facteur (α_i) sur la réponse a été calculé en moyennant l'ensemble des réponses obtenues pour un même facteur (Annexe 16).

Les diagrammes de Pareto et de Daniel (Figure 56) obtenus pour les MCA montrent l'influence non significative des différents facteurs et des interactions d'ordre 2 sur les rendements d'extraction avec des effets moyens inférieurs à 4%.

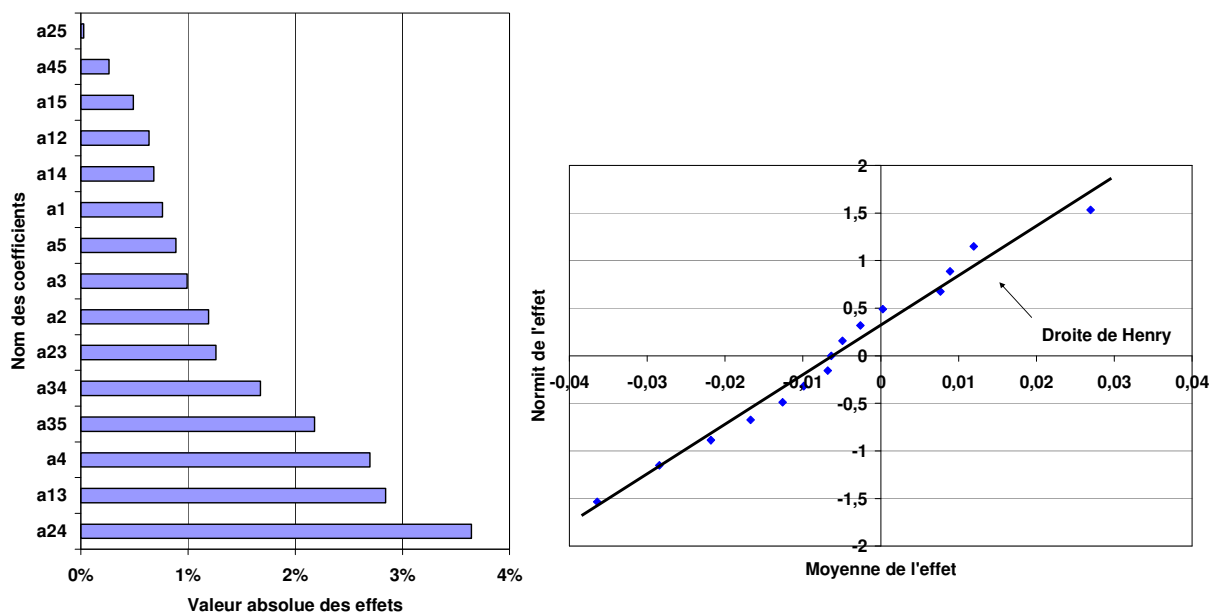


Figure 56 : Diagrammes de Pareto et de Daniel pour l'extraction des MCA

Les valeurs retenues sont donc celles des niveaux bas et sont les suivantes : température = 100°C ; pression = 1000 psi ; temps d'extraction statique = 1 min ; volume de rinçage = 60% ; temps de purge = 40 s ; nombre de cycles = 1.

3.5 Evaluation des rendements d'extraction à partir de filtres dopés

Afin de déterminer les rendements d'extraction des MCA à l'aide du système ASE 200, des filtres vierges ($n = 6$) ont été dopés à l'aide de solutions étalons de concentrations connues. En effet, aucun échantillon environnemental se rapprochant des particules atmosphériques et possédant des valeurs de concentrations en MCA certifiées ou de référence n'est actuellement disponible sur le marché. Les MCA- $C_{16:0}$ et $-C_{18:0}$ n'ont pas été retenus lors de ces essais à cause de leur présence systématique dans les blancs de solvant à des niveaux dépassant largement les limites de quantification ($S/N > 10$). Les rendements d'extraction obtenus sont présentés en Figure 57. Ils sont compris entre $78 \pm 8\%$ pour le MCA- $C_{13:0}$ et $125 \pm 8\%$ pour le MCA- $C_{27:0}$. La plupart des MCA ont un rendement d'extraction supérieur à 90%. L'étape d'extraction présente une bonne répétabilité pour chaque MCA ($CV < 13\%$ sauf pour le MCA-Bz avec $CV < 24\%$). Les extractions menées à partir de particules réelles ont montré une récupération totale des MCA considérés dès la première extraction. Ces valeurs de rendements d'extraction ont donc été considérées dans l'analyse quantitative des MCA.

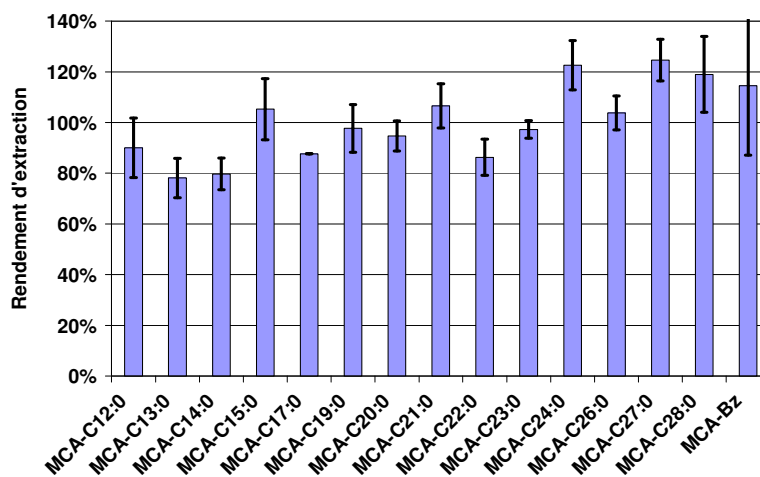


Figure 57 : Estimation des rendements d'extraction des MCA obtenus par dopage de filtres vierges (n=6 ; incertitude : $\pm 1\sigma$)

3.6 Evaluation des effets de matrice

La suppression ou l'amélioration des réponses des analytes à cause des effets de matrice a déjà été mise en évidence pour la spectrométrie de masse avec *electrospray* (Van Pinxteren & Herrmann, 2007 ; Coscollà *et al.*, 2008 ; Baugros *et al.*, 2009). Les effets de matrice ont d'abord été évalués en dopant des extraits de particules atmosphériques (PM_{2,5}) avec une solution de concentrations connues en MCA possédant chacun un ¹³C (MCA-C₁₂*, -C₁₄*, -C₁₆* et -C₁₈*). L'intérêt d'utiliser des composés isotopiques est qu'ils sont absents des échantillons naturels rendant l'évaluation des effets de matrice plus précise. Le dopage s'est fait de manière à obtenir des niveaux de concentrations proches de ceux mesurés dans l'atmosphère et les aires obtenues ont été comparées à celles d'une solution étalon (méthanol sans matrice) dopée de la même manière que les extraits. L'effet de l'ionisation par *electrospray* est montré sur la Figure 58 où le nombre de filtres extraits est un indicateur du niveau de concentration de la matrice. Le ratio des aires (échantillons dopés/référence) est proche de 100% pour tous les composés dopés sauf pour le MCA-C₁₄* et aucun effet de matrice n'est observé quel que soit le niveau de concentration de la matrice.

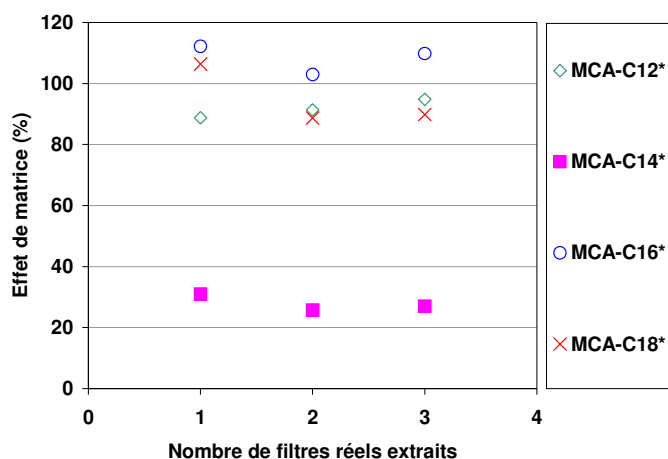


Figure 58 : Effets de matrice (%) calculés pour des MCA dopés possédant un ^{13}C en fonction du nombre de filtres réels extraits

Dans le but d'étudier l'ensemble des MCA du chromatogramme, des expériences supplémentaires ont été menées en ajoutant des concentrations connues de MCA dans des extraits de filtres. Les MCA-C_{13:0}, -C_{28:0} et -Bz n'ont pas pu être quantifiés durant ces expériences. La Figure 59 montre les ratios calculés entre les différents niveaux de concentrations. Considérant les mesures d'incertitudes, des effets de matrice ont pu être observés pour les MCA-C_{14:0}, -C_{15:0}, -C_{21:0} et -C_{23:0}. Les valeurs des ratios pour ces composés semblent indiquer la présence de composés co-élus qui réduisent l'efficacité d'ionisation. Ces valeurs de rendements d'ionisation ont été considérées dans l'analyse quantitative des MCA.

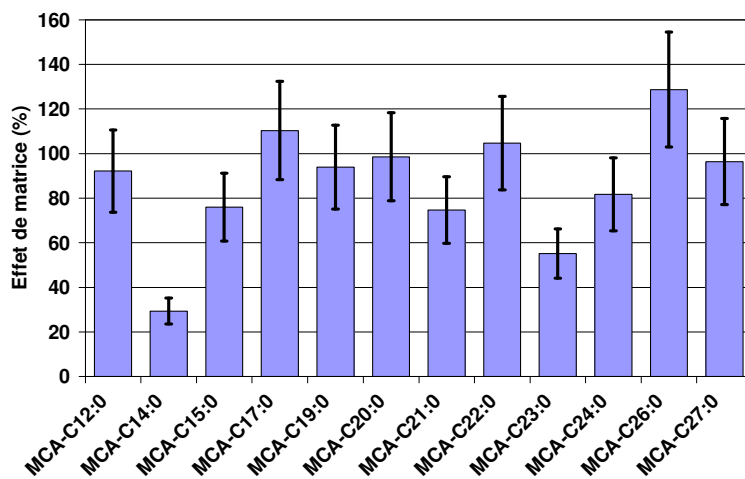


Figure 59 : Effets de matrice (%) calculés à l'aide de ratios entre différents niveaux de concentrations

3.7 Application de la méthode sur des échantillons réels

3.7.1 Particules NIST

Nous avons appliqué la procédure analytique précédemment mise au point aux particules réelles obtenues auprès du NIST, à savoir : des poussières urbaines (SRM 1649a, 5 mg, n=3), des particules Diesel (SRM 1650b, 10 mg, n=3) et des poussières d'intérieur (SRM 2584, 10 mg, n=3). Ces matériaux ne sont pas certifiés pour leurs concentrations en acides carboxyliques mais présentent l'avantage d'avoir une matrice suffisamment complexe et proche de la matrice atmosphérique visée par cette méthode. Les résultats quantitatifs sont regroupés dans l'Annexe 17. A notre connaissance, ces travaux sont les premiers à rapporter des valeurs de concentrations en MCA dans ce type d'échantillons.

La totalité des MCA étudiés a été quantifiée dans les poussières urbaines et d'intérieur. Aucun MCA n'a pu être détecté dans les particules Diesel, ce qui est cohérent avec la connaissance de leurs sources. Les MCA à longues chaînes carbonées sont en effet émis à partir des végétaux alors que ceux à chaînes carbonées plus courtes indiquent une origine microbienne incluant notamment le plancton marin (Rogge *et al.*, 1993c ; Tervahattu *et al.*, 2005). Les activités liées à la cuisine représentent aussi une part importante de source d'émission des MCA $<C_{20:0}$ en milieu urbain avec par exemple, jusqu'à 21% des émissions primaires de matière organique dans les particules fines dans la zone de Los Angeles qui proviendraient de la cuisson de viandes (Rogge *et al.*, 1991) ; or les poussières d'intérieur présentent une contribution plus importante en MCA $<C_{20:0}$ par rapport aux poussières urbaines (Figure 60). Concernant les MCA $>C_{20:0}$, ils sont plus abondants dans les poussières urbaines que dans les poussières d'intérieur, avec une forte prédominance des acides possédant un nombre pair d'atomes de carbone. Le MCA-Bz, dont les sources anthropogéniques incluent l'oxydation du toluène et la dégradation photochimique de composés aromatiques dans les gaz d'échappement des véhicules (Rogge *et al.*, 1993a) aussi bien que celle d'esters d'acide benzoïque utilisés en tant qu'ingrédients dans les parfums (Shibamoto & Umamo, 1995), est le composé prédominant dans les deux types d'échantillons. Cette dernière source d'émission peut contribuer à la présence de ces MCA à la fois dans les atmosphères extérieure et intérieure.

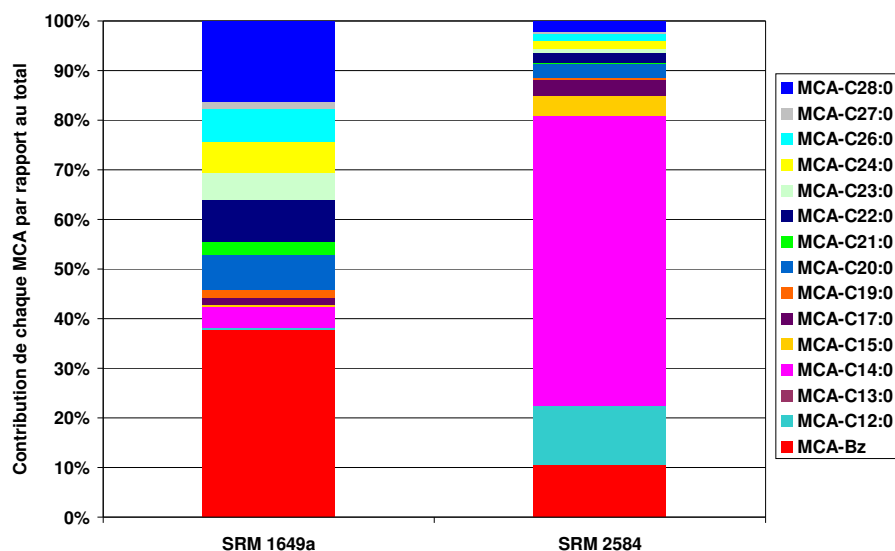


Figure 60 : Profil de la phase particulaire en MCA pour des échantillons NIST

3.7.2 Particules de l'air ambiant

La méthode proposée a aussi été appliquée à l'analyse des MCA dans des échantillons de particules atmosphériques prélevées à Douai. Les échantillons de $PM_{2,5}$ ont été collectés durant deux périodes : 28 Juillet–07 Août 2008 (été) et 14 Octobre–05 Novembre 2008 (hiver). La température ambiante de l'air et l'humidité relative ont varié entre 13–31°C et 28–97% pour la période estivale et entre 4–14°C et 45–98% pour la période hivernale, respectivement.

Les échantillons obtenus durant cette campagne relativement courte ont été analysés dans le but unique de valider la procédure analytique. Cependant, même si le nombre d'observations est insuffisant pour comprendre le comportement environnemental des MCA, quelques résultats préliminaires peuvent être discutés. Aucune correction liée à d'éventuels artefacts de prélèvement n'a été effectuée. Les concentrations atmosphériques mesurées sont présentées dans l'Annexe 18. Tous les acides carboxyliques (excepté les MCA- $C_{16:0}$ et $-C_{18:0}$) ont été correctement identifiés et quantifiés par comparaison des temps de rétention et de la mesure exacte des masses (< 5 ppm). Les concentrations moyennes en MCA varient entre 0,30 $ng\ m^{-3}$ pour le MCA- $C_{15:0}$ et 18,1 $ng\ m^{-3}$ pour le MCA- $C_{14:0}$. Les MCA linéaires $C_{14:0}$ et $C_{22:0}$ sont les plus abondants durant les périodes estivale et hivernale, respectivement (Figure 61). Le MCA-Bz a été quantifié à des niveaux significativement supérieurs à ceux mesurés dans les échantillons NIST, ce qui peut s'expliquer par la proximité d'un parking près de l'instrument d'échantillonnage. La distribution des MCA linéaires ($C_{12:0}$ – $C_{28:0}$) dans les échantillons montre clairement une prédominance de ceux possédant un nombre pair d'atomes de carbone, indicateur d'une origine biogénique. Parmi ces MCA, les $C_{12:0}$ et $C_{14:0}$ sont les plus abondants durant l'été suggérant une source principalement

microbienne causée par une température et une humidité relative élevées. Les MCA $>C_{20:0}$ présentent quant à eux des concentrations plus élevées en hiver qu'en été. Ces résultats peuvent être liés à des teneurs plus élevées en cires végétales dans l'air ambiant provenant des feuilles mortes et de l'abrasion sous l'effet du vent (Guo *et al.*, 2003b).

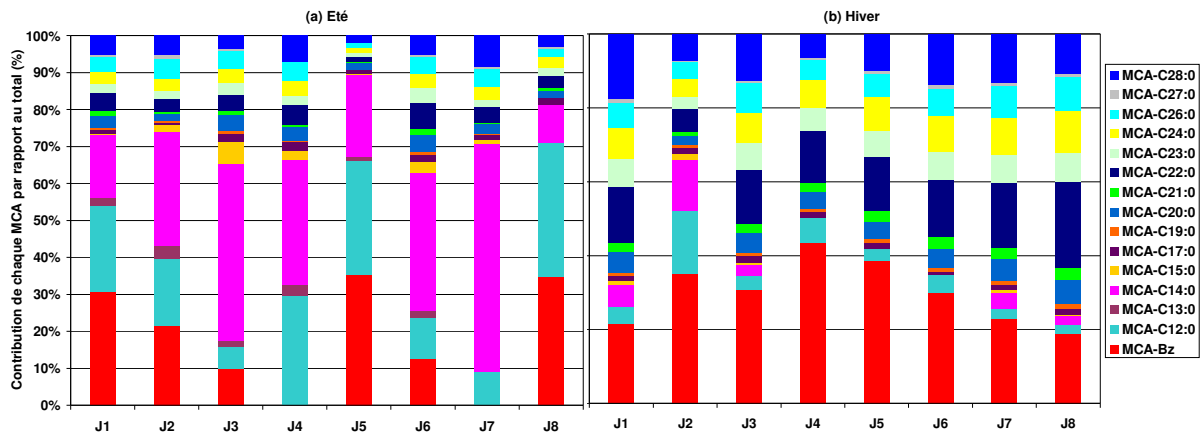


Figure 61 : Profil de la phase particulaire en MCA sur le site de fond urbain de Douai (a) durant l'été 2008 ; (b) durant l'hiver 2008

Des données obtenues à partir d'études antérieures menées dans des environnements urbains et péri-urbains sont regroupées dans le Tableau 36. Le site de fond urbain de Douai présente des concentrations proches de celles mesurées à Philadelphie, Houston et Gwangzu pour la plupart des MCA mais globalement inférieures à la plupart des villes citées en exemple. Les MCA- $C_{16:0}$ et $-C_{18:0}$ (non quantifiés dans ces travaux) sont les plus abondants dans toutes les études.

Tableau 36 : Comparaison des niveaux de concentration en MCA à longues chaînes carbonées dans des aérosols urbains et péri-urbains (ng m⁻³)

Analyte	MCA- C _{12:0}	MCA- C _{13:0}	MCA- C _{14:0}	MCA- C _{15:0}	MCA- C _{16:0}	MCA- C _{17:0}	MCA- C _{18:0}	MCA- C _{19:0}	MCA- C _{20:0}	MCA- C _{21:0}	MCA- C _{22:0}	MCA- C _{23:0}	MCA- C _{24:0}	MCA- C _{26:0}	MCA- C _{27:0}	MCA- C _{28:0}
<i>Concentrations mesurées en été</i>																
Douai, France ce travail	9,9	1,2	18,1	1,2	-	0,7	-	0,3	1,6	0,4	2,2	1,2	1,7	2,1	0,3	2,6
Vienne, Autriche Limbeck & Puxbaum, 1999	14	-	36	3,2	45	-	66	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Philadelphie, Etats-Unis Li <i>et al.</i> , 2006	1,1	0,9	5,7	3,6	89,1	4,7	76,5	0,7	2,6	0,5	1,7	0,6	2,0	1,6	0,4	1,3
Hong Kong, Chine Li & Yu, 2005	14,4	2,1	15,2	3,9	310	66,5	115	2,7	17,5	6,5	43,5	22,6	71,4	46,2	-	92,9
Houston, Etats-Unis Yue & Fraser, 2004	-	0,32	4,59	1,63	17,10	1,74	43,98	1,01	4,28	2,38	5,47	2,27	7,32	3,42	2,50	1,74
Alger, Algérie Ladji <i>et al.</i> , 2009	27,1	4,3	47,8	24,7	118,8	7,2	39,5	1,8	4,1	1,1	3,5	1,3	5,2	2,8	0,2	1,1
Gwangju, Corée du Sud Park <i>et al.</i> , 2006	-	-	2,5	2,8	11,6	1,5	11,6	0,5	1,0	0,5	1,4	0,7	1,4	0,7	0,2	0,8
Santiago, Chili Tsapakis <i>et al.</i> , 2002	32,2	13,0	38,1	23,1	280,9	22,9	93,6	6,8	13,8	4,8	35,3	8,7	10,2	6,6	1,3	12,9
<i>Concentrations mesurées en hiver</i>																
Douai, France ce travail	1,9	-	2,1	0,3	-	0,6	-	0,4	2,0	1,0	6,0	2,6	3,4	2,8	0,3	4,3
Alger, Algérie Ladji <i>et al.</i> , 2009	67,0	36,9	521,0	263,9	446,2	25,5	193,4	6,4	13,0	2,2	15,5	5,0	25,4	15,1	1,5	4,2
Santiago, Chili Tsapakis <i>et al.</i> , 2002	19,5	40,2	127,0	27,1	130,1	21,7	34,1	16,1	18,5	16,1	56,2	10,8	8,9	6,5	0,3	8,5
<i>Concentrations moyennes annuelles</i>																
Los Angeles, Etats-Unis Rogge <i>et al.</i> , 1993e	3,7	3,3	14,4	4,3	118,3	3,4	57,7	0,79	4,3	1,7	7,5	2,0	12,5	7,1	0,66	2,9
Denver, Etats-Unis Dutton <i>et al.</i> , 2009	3,08	0,22	4,58	0,99	18,08	0,62	11,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Birmingham, Royaume-Uni Harrad <i>et al.</i> , 2003	6,02	1,86	7,59	2,71	13,63	1,73	10,31	0,47	2,15	0,42	2,99	0,60	2,22	1,43	0,17	1,07

4 Développement et optimisation d'outils analytiques pour la quantification des acides dicarboxyliques dans la fraction organique des aérosols atmosphériques

4.1 Développement et optimisation d'une méthode d'analyse des acides dicarboxyliques par UPLC/ES/TOF-MS

4.1.1 Les composés retenus

Les acides dicarboxyliques (DCA) sont présents dans l'atmosphère essentiellement en phase condensée plutôt que gazeuse en raison de leur faible pression de vapeur saturante et de leur forte polarité (Saxena et Hildemann, 1996). Les DCA représentent également une part importante de la matière organique particulaire (Sempéré & Kawamura, 2003). Ils ont reçu beaucoup d'attention ces dernières années à cause de leur rôle potentiel dans le changement climatique en tant que noyaux de condensation pour la vapeur d'eau.

Nous avons retenu 14 DCA à longues chaînes carbonées (C_4 à C_{12}) et 2 DCA aromatiques (phtalique/isophtalique) dont les propriétés physico-chimiques sont présentées en Annexe 11.

4.1.2 Appareillage

La méthode mise en place pour l'analyse des DCA dans l'air ambiant fait appel à la même configuration instrumentale que pour les MCA. Les analytes ont été détectés en tant qu'ions moléculaires $[M-H]^-$ correspondant à la perte d'un proton situé sur une des deux fonctions carboxyliques et les paramètres du spectromètre de masse ont été optimisés selon la même procédure que pour les MCA.

4.1.3 Optimisation de la séparation chromatographique

La séparation chromatographique des DCA est effectuée à l'aide d'une colonne Acquity UPLC™ HSS T3 (100 × 2,1 mm ; 1,8 μm ; Waters) thermostatée à 30°C et particulièrement appropriée à l'analyse de ces composés très polaires et à l'utilisation d'éluant majoritairement aqueux. Différents gradients d'éluant de solution aqueuse et de mélange méthanol/acétonitrile et différentes concentrations en acide dans la phase mobile ont été testées. Le meilleur compromis entre une détection sensible et une séparation raisonnable a été atteint avec l'addition de 20 mM d'acide formique dans la phase aqueuse (Annexe 12).

Les deux phases mobiles sont donc : phase A : eau + 20 mM acide formique ; phase B : méthanol/acétonitrile (60/40 v/v). Un gradient linéaire a été programmé : 0 min : 15% B ; 2 min : 15% B ; 16 min : 95% B ; 26 min : 95% B ; 30 min : 15% B. Le débit est de 0,3 mL min⁻¹. Le volume d'injection est de 5 µL.

La rétention des composés polaires est supérieure à celle obtenue sur une colonne Acquity UPLCTM BEH C₁₈ et apporte une meilleure séparation des isomères (Figure 62).

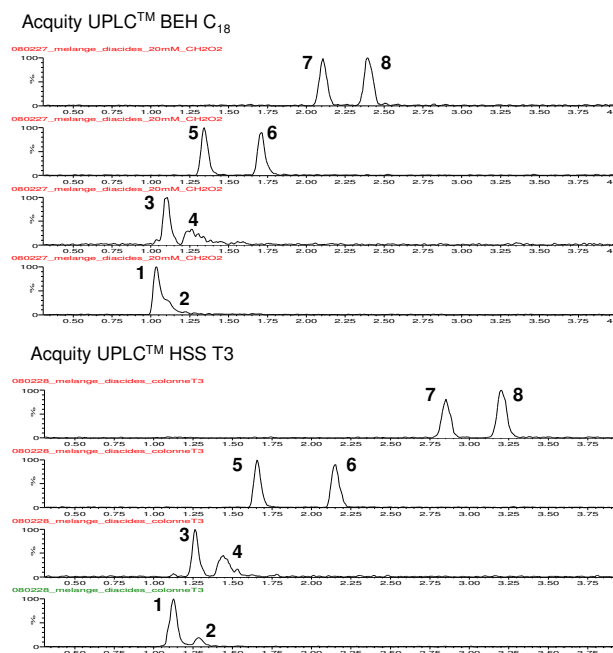


Figure 62 : Comparaison du pouvoir de séparation de 2 colonnes UPLCTM (BEH C₁₈ et HSS T3) pour les DCA de faibles masses moléculaires

1 : DCA-cisC₄ ; 2 : DCA-transC₄ ; 3 : DCA-C₄ ; 4 : DCA-iC₄ ; 5 : DCA-C₅ ; 6 : DCA-iC₅ ; 7 : DCA-C₆ ; 8 : DCA-iC₆.

L'UPLC permet une rapidité d'analyse accrue avec un temps d'éluion inférieur à 15 min pour les 16 DCA possédant jusqu'à 12 atomes de carbone (Figure 63) alors que cela peut prendre typiquement plus de 40 min avec un système HPLC (Antilla *et al.*, 2005).

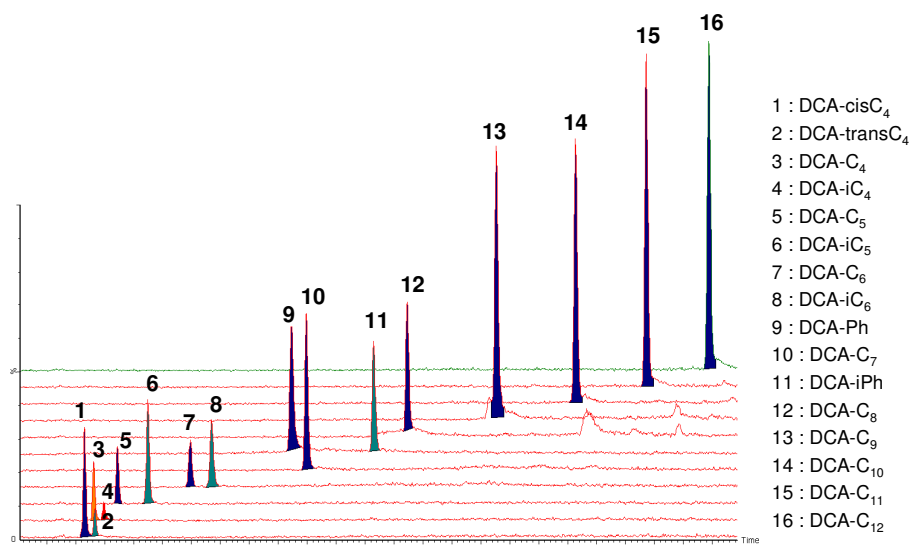


Figure 63 : Chromatogrammes extraits pour chaque masse moléculaire d'une solution étalon de DCA

4.1.4 Optimisation de la spectrométrie de masse

Les différentes conditions opératoires de l'interface *electrospray* et de la zone de transfert des ions ont été optimisées pour l'ensemble des DCA (C₄-C₁₁) disponibles lors de ces essais de la même manière que précédemment (Annexe 13). Les conditions opératoires pour les analyses des extraits de particules atmosphériques sont résumées dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Conditions opératoires pour l'analyse des DCA par UPLC/ES/TOF-MS

Condition opératoire	Valeur de réglage
Tension capillaire	1500 V
Tension de cône	20 V
Température de désolvatation	400°C
Température de la source	100°C
Débit de désolvatation	600 L h ⁻¹
Débit du cône	20 L h ⁻¹
Guide d'ion 1	5 V
Tension appliquée sur la 1 ^{ère} ouverture	10 V

4.1.5 Précision dans la mesure des masses

La précision obtenue dans la mesure des masses des molécules déprotonées issues des DCA sélectionnés est indiquée dans le Tableau 38. Cet écart est inférieur à 0,7 mDa pour l'ensemble des masses mesurées.

Tableau 38 : Formules moléculaires déterminées par UPLC/ES/TOF-MS

Analyte	Formule brute	m/z expérimental	m/z théorique	Erreur	
				Absolute (mDa)	Relative (ppm)
DCA-cisC ₄	C ₄ H ₄ O ₄	115,0029	115,0031	-0,2	-1,74
DCA-transC ₄	C ₄ H ₄ O ₄	115,0034	115,0031	0,3	2,61
DCA-C ₄	C ₄ H ₆ O ₄	117,0189	117,0188	0,1	0,85
DCA-iC ₄	C ₄ H ₆ O ₄	117,0188	117,0188	0,0	0,00
DCA-C ₅	C ₅ H ₈ O ₄	131,0344	131,0344	0,0	0,00
DCA-iC ₅	C ₅ H ₈ O ₄	131,0344	131,0344	0,0	0,00
DCA-C ₆	C ₆ H ₁₀ O ₄	145,0508	145,0501	0,7	4,83
DCA-iC ₆	C ₆ H ₁₀ O ₄	145,0505	145,0501	0,4	2,76
DCA-C ₇	C ₇ H ₁₂ O ₄	159,0655	159,0657	-0,2	-1,26
DCA-Ph	C ₈ H ₆ O ₄	165,0190	165,0188	0,2	1,21
DCA-iPh	C ₈ H ₆ O ₄	165,0190	165,0188	0,2	1,21
DCA-C ₈	C ₈ H ₁₄ O ₄	173,0818	173,0814	0,4	2,31
DCA-C ₉	C ₉ H ₁₆ O ₄	187,0974	187,0970	0,4	2,14
DCA-C ₁₀	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	201,1123	201,1127	-0,4	-1,99
DCA-C ₁₁	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	215,1286	215,1283	0,3	1,39
DCA-C ₁₂	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	229,1434	229,1440	-0,6	-2,62

4.1.6 Quantification

La quantification des DCA s'est faite par étalonnage externe à l'aide de solutions étalons préparées dans l'eau à des concentrations variant de 2 µg L⁻¹ à 1 mg L⁻¹. L'étalonnage a été mené avec les conditions opératoires décrites dans le Tableau 37, en mode négatif.

Les expressions mathématiques des droites d'étalonnage non forcées par l'origine ont été déterminées pour les 16 DCA à l'aide du logiciel Wavemetrics Igor Pro 6.05. Les limites de détection et de quantification ont été calculées à l'aide du logiciel MassLynx 4.1 (Tableau 39).

D'après les résultats obtenus, la linéarité de la réponse analytique sur la gamme de concentrations étudiée est excellente ($R^2 > 0,9966$). La méthode développée est précise (avec des coefficients de variation inférieurs à 3,7% et 6,4% respectivement pour les analyses de répétabilité et de reproductibilité). De plus, les coefficients de variation pour les temps de rétention sont inférieurs à 0,3% pour les analyses de répétabilité et de reproductibilité.

Tableau 39 : Données chromatographiques des DCA par UPLC/ES/TOF-MS

Analyte	Temps de rétention moyen (min)	Gamme de concentrations (ng µL ⁻¹)		Droite d'étalonnage ^a	Coefficient de détermination (R ²)	Limite de détection (pg)
		Limite inférieure	Limite supérieure			
DCA-cisC ₄	1,13	0,01	1,0	$y = (250 \pm 3) x + (1 \pm 1)$	0,9998	6,0
DCA-transC ₄	1,29	0,01	1,0	$y = (94 \pm 3) x + (2 \pm 2)$	0,9971	15
DCA-C ₄	1,26	0,008	0,8	$y = (121 \pm 4) x + (2 \pm 2)$	0,9966	23
DCA-iC ₄	1,44	0,04	0,7	$y = (86 \pm 1) x + (-1 \pm 1)$	0,9996	46,5
DCA-C ₅	1,65	0,01	0,5	$y = (192 \pm 2) x + (1 \pm 1)$	0,9998	10
DCA-iC ₅	2,13	0,007	0,4	$y = (278 \pm 2) x + (0 \pm 1)$	0,9999	7,0
DCA-C ₆	2,82	0,005	0,5	$y = (279 \pm 2) x + (1 \pm 1)$	0,9999	8,5
DCA-iC ₆	3,17	0,004	0,4	$y = (389 \pm 4) x + (0 \pm 1)$	0,9997	23

DCA-Ph	4,58	0,009	0,4	$y = (554 \pm 5) x + (1 \pm 1)$	0,9998	7,0
DCA-C ₇	4,83	0,002	0,2	$y = (514 \pm 4) x + (1 \pm 1)$	0,9998	4,5
DCA-iPh	5,99	0,006	0,6	$y = (402 \pm 7) x + (5 \pm 2)$	0,9989	6,5
DCA-C ₈	6,58	0,003	0,1	$y = (925 \pm 13) x + (2 \pm 1)$	0,9995	2,5
DCA-C ₉	8,11	0,002	0,1	$y = (1561 \pm 12) x + (1 \pm 1)$	0,9998	1,5
DCA-C ₁₀	9,47	0,003	0,07	$y = (2096 \pm 21) x + (2 \pm 1)$	0,9998	1,5
DCA-C ₁₁	10,68	0,002	0,05	$y = (3231 \pm 46) x + (3 \pm 2)$	0,9996	0,5
DCA-C ₁₂	11,95	0,007	0,07	$y = (1052 \pm 9) x + (-2 \pm 1)$	0,9999	1,5

^a y : aire du pic chromatographique ; x : concentration de la solution étalon (ng μL^{-1}) ; erreur statistique de 1σ

4.2 Estimation des pertes en DCA lors de l'étape de concentration

La concentration des extraits en vue de l'analyse ultérieure des DCA se fait à l'aide de l'évaporateur rotatif. En effet pour les DCA, l'évaporation sous flux d'azote n'a pas été choisie en raison d'un temps trop long pour éliminer l'eau. Cette étape de concentration des extraits sous pression réduite et dans un bain thermostaté (70°C) peut être aussi source de pertes de composés. Ces pertes éventuelles ont été estimées de la même manière que précédemment. Les pertes évaluées pour les DCA sont présentées sur la Figure 64 et peuvent être considérées comme négligeables. Les pertes pour le DCA-iC₄ n'ont pas été évaluées car les intensités des pics étaient inférieures à la limite de quantification. Ces pertes par évaporation seront considérées dans l'analyse quantitative.

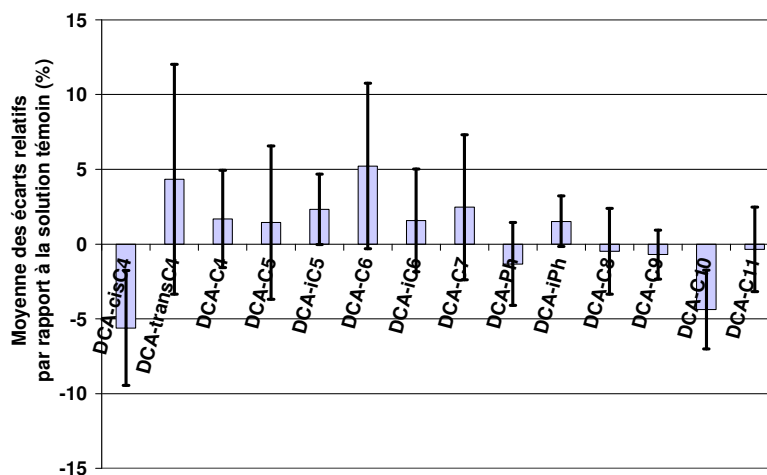


Figure 64 : Estimation des pertes en DCA liées à l'étape de concentration (n=5 ; incertitude : $\pm 1\sigma$)

4.3 Valeurs des blancs de laboratoire

Des blancs de laboratoire ont montré la présence systématique de quelques DCA. Ces niveaux de blancs prévalent sur les niveaux mesurés dans les échantillons de particules atmosphériques (échantillons certifiés NIST et échantillons réels prélevés à Douai) diminuant ainsi la précision lors de l'analyse quantitative. Une série d'extractions a été menée afin d'isoler l'origine de cette

contamination et comme le montre la Figure 65, la contamination provenait essentiellement des filtres cellulose ($\varnothing = 1,923$ cm, 049458, D28, Dionex SA, Voisins-le-Bretonneux, France) initialement préconisés pour la cellule d'extraction. Ces filtres en cellulose ne pouvant subir de traitement thermique (calcination à haute température) comme pour les filtres de prélèvement en quartz et le sable, nous avons fait le choix de les remplacer par des filtres en fibres de verre ($\varnothing = 19,1$ mm, Whatman, grade GFB, VWR) calcinés à 500°C pendant une nuit entière.

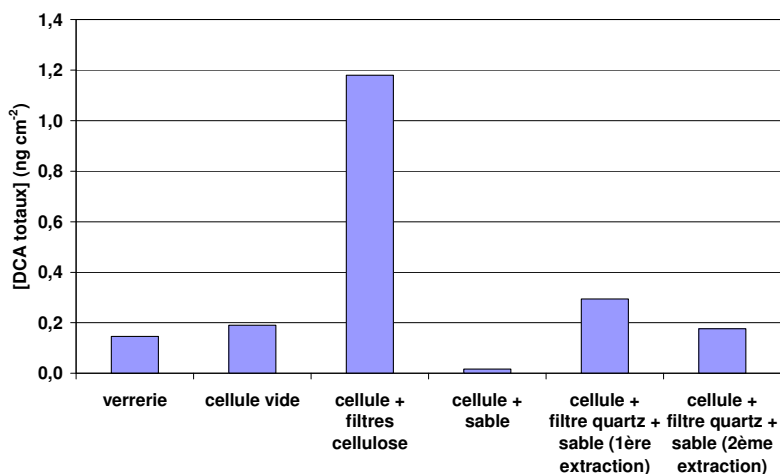


Figure 65 : Contamination moyenne des différentes parties d'une cellule d'extraction par les DCA (ng cm⁻² de filtre)

Pour confirmer l'efficacité de la procédure de nettoyage, cinq filtres vierges ont été extraits de la même manière que pour des échantillons réels. Les valeurs de ces blancs sont regroupées dans le Tableau 40. Pour les DCA présents dans les blancs de filtres, les concentrations obtenues exprimées en ngcm⁻² de filtre sont inférieures à celles déjà observées dans les travaux de Wang *et al.* (2002) (filtres en fibres de verre calcinés pendant 2 h à 500°C). La plupart des DCA méthylés ne sont pas présents dans les filtres. Les niveaux de blancs obtenus avec cette procédure de nettoyage sont tout à fait acceptables pour l'analyse des DCA dans les particules atmosphériques même prélevées à faible débit durant 24 h. Ces valeurs de blancs ont été considérées dans l'analyse quantitative des échantillons réels.

Tableau 40 : Concentrations moyennes en DCA (ng cm⁻²) mesurées dans les blancs de laboratoire (n=5)

Analyte	Ce travail	Wang <i>et al.</i> , 2002
DCA-cisC ₄	0,10	-
DCA-transC ₄	< 0,0002	-
DCA-C ₄	0,36	2,1
DCA-iC ₄	< 0,0007	-
DCA-C ₅	0,07	2,4
DCA-iC ₅	0,05	-
DCA-C ₆	0,17	3,3
DCA-iC ₆	< 0,0003	-

DCA-Ph	0,05	-
DCA-C ₇	0,22	nd
DCA-iPh	< 0,0001	-
DCA-C ₈	0,07	nd
DCA-C ₉	0,09	nd
DCA-C ₁₀	0,05	nd
DCA-C ₁₁	0,06	-
DCA-C ₁₂	0,04	-

Les valeurs inférieures représentent les LD ; nd: non détecté.

De plus, des essais de conservation de filtres chargés en particules ont été effectués afin d'évaluer un possible relargage des acides phtalique et isophtalique par les boîtes de Pétri en plastique au cours du temps. Des filtres prélevés séquentiellement ont été stockés pendant 1 mois dans des boîtes de Pétri en plastique et en verre à -20°C. Aucune différence significative n'a été observée entre les deux types de conservation.

4.4 Développement et optimisation d'une méthode d'extraction des DCA par ASE

L'influence des facteurs liés à l'étape d'extraction des DCA par ASE a été étudiée en reprenant la méthodologie utilisée pour les MCA, le solvant d'extraction étant l'eau. La matrice d'expériences qui en découle est présentée dans l'Annexe 19. Les valeurs des réponses (rendements d'extraction des DCA dopés sur des filtres vierges) sont notées pour chaque essai.

La répétition d'un programme d'extraction lors de la réalisation du plan d'expériences a permis de discriminer les DCA (DCA-cisC₄, -C₄, -C₅, -C₆, -C₈ et -C₉) pour lesquels les rendements d'extraction ne sont pas répétables (CV > 15%) et de corriger les réponses expérimentales d'une éventuelle dérive (Annexe 15). L'effet de chaque facteur (a_i) sur la réponse a été calculé en moyennant l'ensemble des réponses obtenues pour un même facteur (Annexe 20).

Les diagrammes de Pareto et de Daniel (Figure 66) obtenus semblent indiquer l'influence non significative des différents facteurs et des interactions d'ordre 2 sur les rendements d'extraction, excepté pour la température, avec des effets moyens inférieurs à 4%. La température d'extraction retenue est fixée au niveau haut puisqu'elle a un effet légèrement positif sur l'extraction de l'ensemble des DCA étudiés : pour les autres facteurs, les valeurs retenues sont celles des niveaux bas, c'est-à-dire les conditions d'extraction suivantes : température = 150°C ; pression = 1000 psi ; temps d'extraction statique = 1 min ; volume de rinçage = 60% ; temps de purge = 40 s ; nombre de cycles = 1.

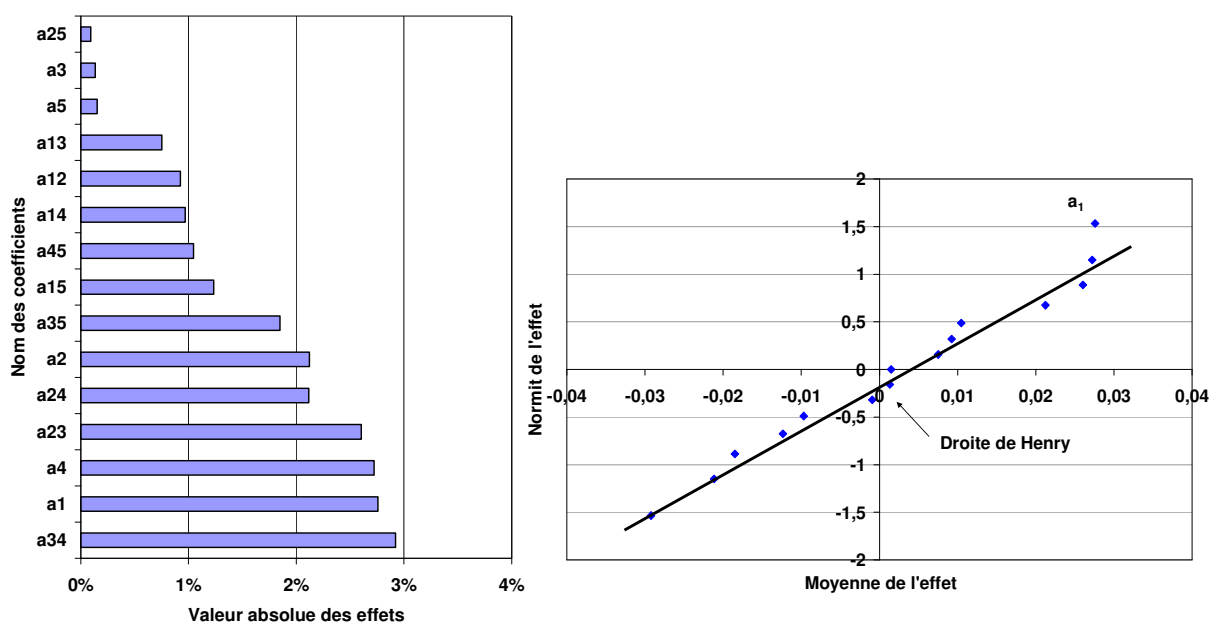


Figure 66 : Diagrammes de Pareto et de Daniel pour l'extraction des DCA

4.5 Evaluation des rendements d'extraction à partir de filtres dopés

La détermination des rendements d'extraction des DCA s'est faite à partir de filtres vierges dopés ($n = 6$) à l'aide d'une solution étalon de concentrations connues en DCA. Cette solution de dopage étant aqueuse, les filtres dopés ont été laissés pendant 24 h dans un dessiccateur afin d'éliminer complètement l'eau déposée sur les filtres. Comme la plupart des DCA sont présents systématiquement dans les blancs, les filtres ont été suffisamment dopés pour se placer largement au-dessus de ces niveaux (au minimum un facteur 10 entre les niveaux des filtres dopés et ceux des blancs). La faible sensibilité de la méthode dans l'analyse du DCA- iC_4 ($LD = 9,3 \mu\text{g L}^{-1}$) n'a pas permis de détecter ce dernier dans les filtres dopés. Les rendements d'extraction obtenus sont compris entre $74 \pm 9\%$ pour le DCA- C_{10} et $122 \pm 3\%$ pour le DCA- $\text{trans}C_4$. La plupart des DCA ont un rendement d'extraction supérieur à 80%. L'étape d'extraction présente une bonne répétabilité pour chaque DCA ($CV < 18\%$; $n = 6$).

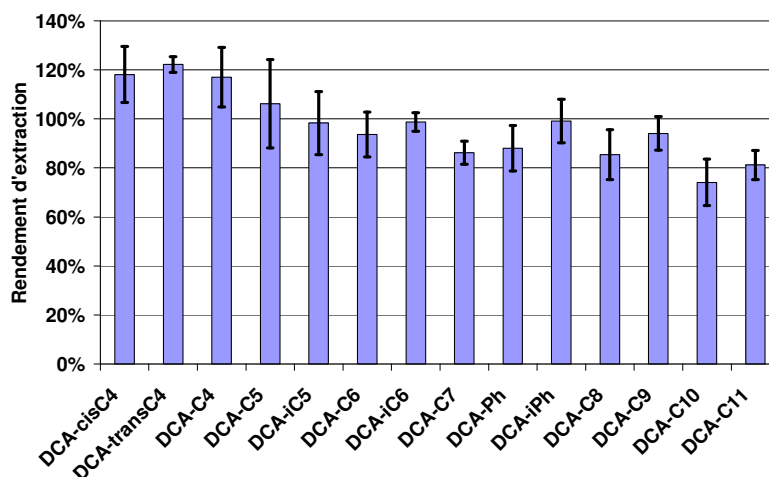


Figure 67 : Estimation des rendements d'extraction des DCA obtenus par dopage de filtres vierges (n=6 ; incertitude : $\pm 1\sigma$)

4.6 Evaluation des effets de matrice

L'évaluation des effets de matrice a été effectuée de la même manière que pour les dérivés des HAP en comparant les aires mesurées dans des extraits de particules réelles dopés et non dopés et dans une solution de référence sans matrice. Comme le montre la Figure 68, aucun effet de matrice important n'a été observé pour les analytes étudiés quel que soit le niveau de concentration de la matrice sauf pour les DCA-cisC₄, -C₁₀, -C₁₁ et -C₁₂. Les concentrations en ces composés ont été corrigées dans l'analyse quantitative.

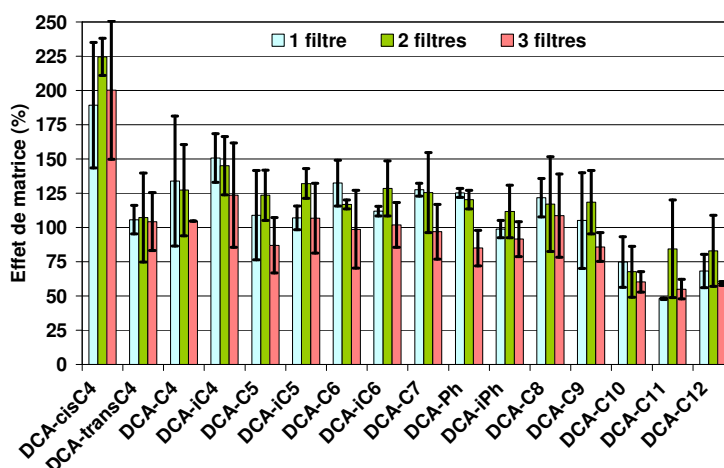


Figure 68 : Effets de matrice calculés pour les DCA en fonction du nombre de filtres extraits (n=2 ; incertitude : $\pm 1\sigma$)

4.7 Application de la méthode sur des échantillons réels

4.7.1 Particules NIST

La procédure analytique optimisée a été appliquée à l'analyse simultanée de trois matériaux obtenus auprès du NIST : des poussières urbaines (SRM 1649a, 5 mg, n = 3), des particules Diesel (SRM 1650b, 5 mg, n = 3) et des poussières d'intérieur (SRM 2584, 5 mg, n = 3). Les résultats quantitatifs sont regroupés dans l'Annexe 17. A notre connaissance, ces travaux sont les premiers à rapporter des valeurs de concentrations en DCA dans ce type d'échantillons.

Le DCA-Ph est le composé prépondérant dans les poussières urbaines et les particules Diesel (Figure 69). Cet acide aromatique est directement émis à partir des sources de combustion (Kawamura & Kaplan, 1987) et/ou produit lors de la dégradation dans l'atmosphère d'hydrocarbures aromatiques tels que le NAP, l'ANT et le BaP (Kawamura & Ikushima, 1993 ; Fine *et al.*, 2004). Kawamura & Kaplan (1987) ont montré que les DCA à 4 atomes de carbone (DCA-iC₄, -C₄, -cisC₄ et -transC₄) issus de la combustion des moteurs sont les DCA les plus fréquemment retrouvés sous forme particulaire. Ces DCA ont été détectés dans tous les échantillons avec une prédominance dans les particules Diesel. Rogge *et al.* (1991) ont rapporté que la cuisson de viandes est une source d'émission des DCA C₄-C₈ en soulignant l'importance du DCA-C₆. Ce dernier a bien été détecté de manière plus importante dans les poussières d'intérieur. Le DCA-C₉ est le composé prédominant parmi les DCA à longues chaînes carbonées dans les poussières urbaines et d'intérieur. Ce composé dérive probablement de l'oxydation d'acides alcénoïques sachant que ces derniers sont très réactifs dans les conditions atmosphériques. En effet, leur double liaison facilite des réactions d'oxydation en présence de gaz oxydants tels que l'ozone pour former des acides oxo- ou dicarboxyliques. Ainsi, l'acide cis-9-octadécénoïque (MCA-C_{18:1}), après émission dans l'atmosphère *via* la cuisson d'aliments est rapidement oxydé en DCA-C₉ et d'autres produits en présence d'oxydants atmosphériques (Kawamura & Gagosian, 1987 ; Kawamura & Sakaguchi, 1999). La présence plus ou moins importante de DCA-C₉ peut donc renseigner sur l'âge de l'aérosol prélevé.

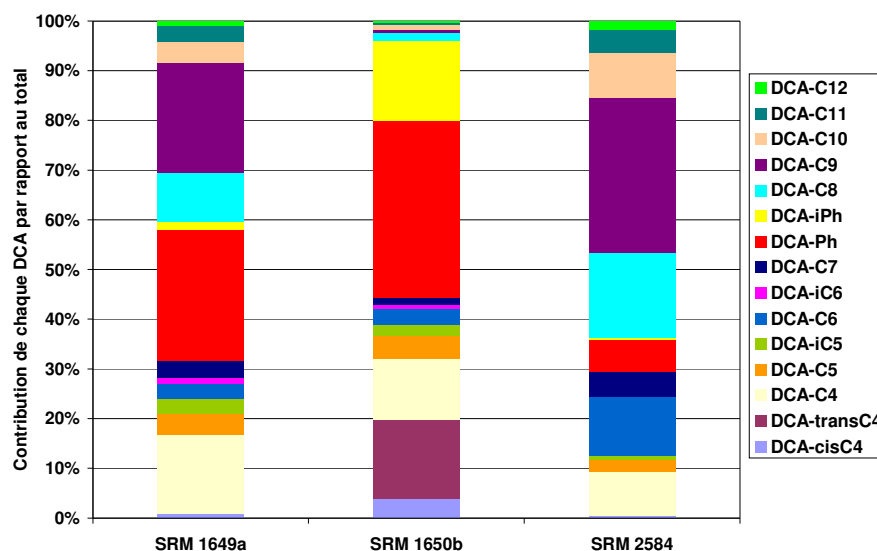


Figure 69 : Profil de la phase particulaire en DCA pour des échantillons NIST

4.7.2 Particules de l'air ambiant

La méthode proposée a aussi été appliquée à l'analyse des DCA dans des échantillons de particules atmosphériques prélevées à Douai. Les échantillons de $PM_{2,5}$ étaient issus des séries de prélèvement également utilisées pour l'analyse des MCA. Les concentrations atmosphériques mesurées durant l'été et l'hiver 2008 sur le site de fond urbain de Douai sont présentées dans l'Annexe 18. Tous les DCA ont été correctement identifiés et quantifiés par comparaison des temps de rétention et de la mesure exacte des masses (< 5 ppm) obtenus.

Les concentrations moyennes ont varié entre $0,1 \text{ ng m}^{-3}$ pour le DCA- C_{12} et $12,7 \text{ ng m}^{-3}$ pour le DCA- C_4 . Ce dernier est le DCA linéaire prédominant pour les deux saisons avec une concentration moyenne de $11,9 \text{ ng m}^{-3}$ et une contribution pouvant représenter jusqu'à 48% du total des DCA quantifiés (Figure 70). Cette prédominance a déjà été relevée dans plusieurs études précédentes : par exemple, sur un site rural impacté par la pollution de la baie de Tokyo au Japon, Satsumabayashi *et al.* (1989, 1990) ont rapporté que le DCA- C_4 était le plus abondant parmi les DCA quantifiés (C_2 - C_{10}) ; des études plus récentes ont indiqué également la prédominance de DCA- C_4 dans la distribution des DCA (Kawamura *et al.*, 1996a ; Kerminen *et al.*, 2000 ; Limbeck *et al.*, 2001 ; Wang *et al.*, 2002 ; Yue & Fraser, 2004 ; Ray & McDow, 2005 ; Hsieh *et al.*, 2007 ; Ho *et al.*, 2007 ; Oliveira *et al.*, 2007). Selon Kawamura & Kaplan (1987), le DCA- C_4 est un des DCA les plus fréquemment formés à partir de la combustion des carburants dans les moteurs. Le DCA-Ph a été détecté à des niveaux du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour les particules Diesel SRM 1650b, ce qui peut s'expliquer par la présence du parking proche du préleveur. Les niveaux de concentration en DCA diminuent avec l'augmentation de la chaîne carbonée linéaire bien que les DCA- C_6 et - C_9 soient relativement abondants durant l'été. Ces

observations sont en accord avec des études antérieures effectuées sur des aérosols prélevés à Houston (Kawamura & Ikushima, 1993 ; Yue & Fraser, 2004), Los Angeles (Kawamura & Kaplan, 1987), Hong Kong (Ho *et al.*, 2006), Philadelphie (Li *et al.*, 2006), en Arctique (Kawamura *et al.*, 1996a ; Narakuwa *et al.*, 2002) ou en Antartique (Kawamura *et al.*, 1996b).

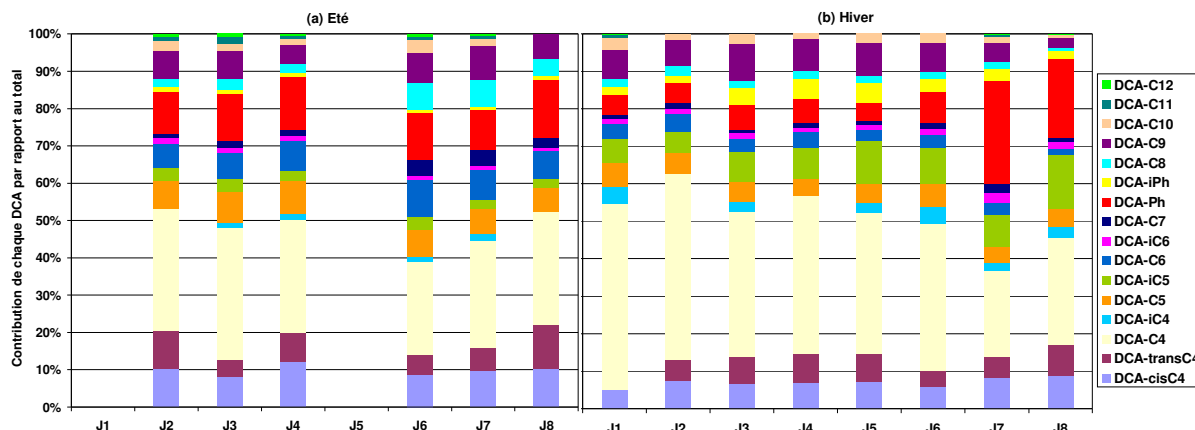


Figure 70 : Profil de la phase particulaire en DCA sur le site de fond urbain de Douai (a) durant l'été 2008 ; (b) durant l'hiver 2008

Les valeurs hautes en DCA-C₆ et -C₉ obtenues en été sont probablement liées à une contribution importante de l'aérosol organique secondaire. En effet, la principale source atmosphérique des diacides mesurés est la photo-oxydation de composés organiques volatils à semi-volatils. L'oxydation atmosphérique du cyclohexène a été proposée comme la source principale de DCA-C₆ (Figure 71). L'ozonolyse du méthylène-cyclohexane et du 1-méthyl-cyclohexène produisent aussi du DCA-C₆. Le DCA-Ph est formé lors de l'oxydation d'hydrocarbures polycycliques tels que le NAP, l'ANT, le PHE et le BaP. Une autre source possible peut être l'hydrolyse d'esters phtaliques qui sont largement utilisés comme plastifiants dans les polymères.

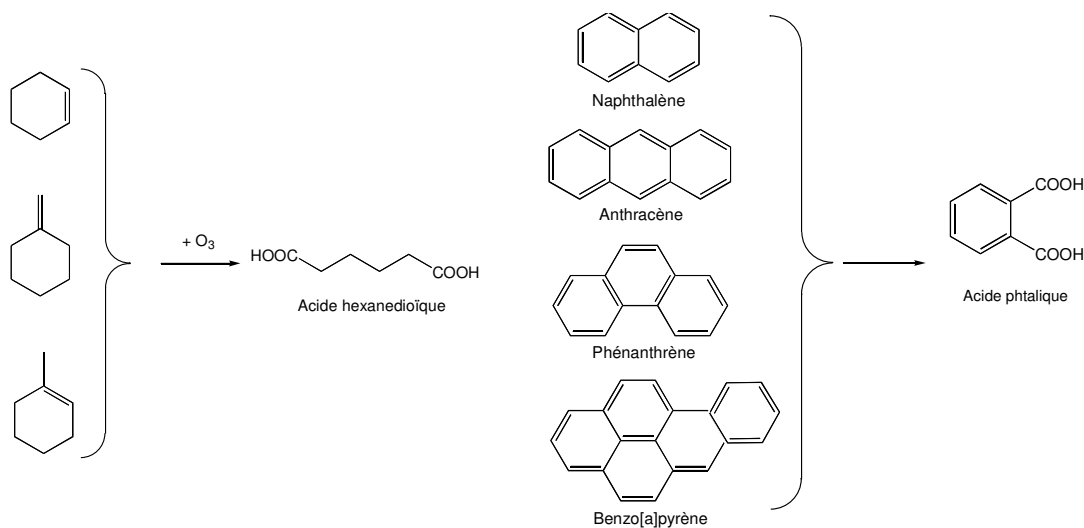


Figure 71 : Précurseurs anthropiques des acides hexanedioïque et phtalique (Winterhalter *et al.*, 2009)

La présence du DCA-C₉ est liée au fait que la plupart des acides gras insaturés contiennent une double liaison sur le neuvième atome de carbone (position 9) à partir de la fonction carboxylique (Figure 72). L'oxydation par OH ou O₃ sur cette double liaison amène à la formation du DCA-C₉ et à d'autres produits. Le précurseur principal du DCA-C₉ semble être le MCA-C_{18:1} qui est un monoacide linéaire à 18 atomes de carbone avec une double liaison en position 9. Les autres acides gras possédant une double liaison en position 9 sont par exemple les MCA-C_{14:1} et -C_{20:1}. Bien que la position 9 soit dominante pour les acides gras naturels, il existe aussi des composés possédant cette double liaison dans les positions 8, 10, 11, 12 et 13. De manière identique, leur oxydation peut être la source de DCA à longues chaînes carbonées (C₈, C₁₀, C₁₁, C₁₂ et C₁₃).

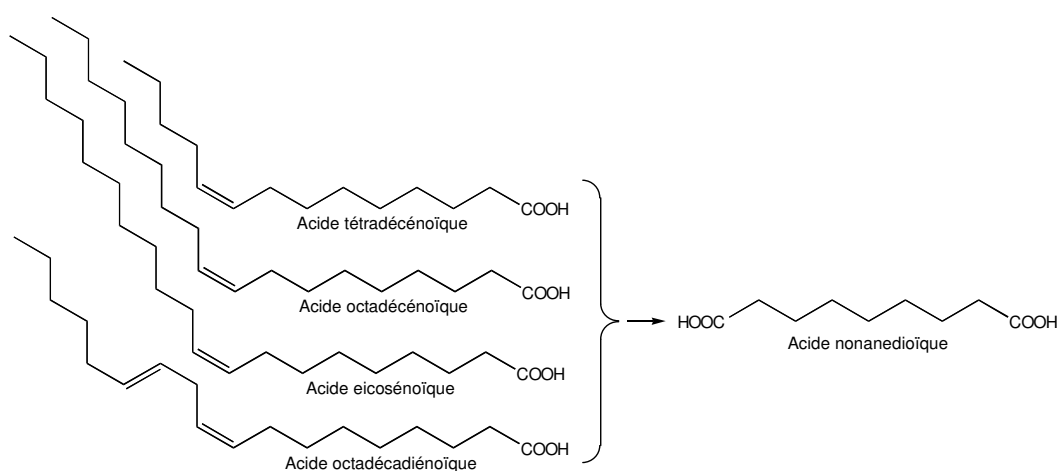


Figure 72 : Précurseurs biogéniques de l'acide nonanedioïque (Winterhalter *et al.*, 2009)

Sachant ainsi que les acides DCA-C₆ et -Ph sont proposés comme étant principalement originaires des émissions anthropiques et que le DCA-C₉ provient d'émissions biogéniques, leurs ratios (C₆/C₉ et Ph/C₉) peuvent être utilisés comme indicateurs de la contribution des précurseurs anthropiques et biogéniques sur l'émission des DCA (Kawamura & Yasui, 2005 ; Ho *et al.*, 2006). Les ratios C₆/C₉ (0,31-1,54, été : 1,09 ; hiver : 0,52) et Ph/C₉ (0,57-8,01, été : 1,82 ; hiver : 2,26) obtenus lors de nos deux campagnes de prélèvement sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus en Chine (C₆/C₉ = 0,75 ; Ph/C₉ = 3,95) et à Tokyo (C₆/C₉ = 0,72 ; Ph/C₉ = 0,83) mais inférieurs à ceux de Los Angeles sur la période considérée (Kawamura & Kaplan, 1987 ; Kawamura & Ikushima, 1993 ; Ho *et al.*, 2007). Ces résultats indiquent que les contributions anthropiques à Douai étaient moins importantes que celles rapportées pour Los Angeles. La Figure 73 compare les concentrations totales en DCA avec les concentrations maximales correspondantes en ozone pour chaque période d'échantillonnage. Une corrélation significative a été observée (R² = 0,64) qui est en accord avec des études précédentes (R² = 0,73, Ray & McDow, 2005 ; R² = 0,71, Ho *et al.*, 2006 ; R² > 0,3, Li *et al.*, 2006). Ce lien est cohérent

avec le fait que les DCA et l'ozone sont souvent produits à partir des mêmes procédés d'oxydation atmosphérique. Les corrélations linéaires entre les concentrations maximales journalières en ozone et les concentrations individuelles en DCA sont présentées en Annexe 21. Les coefficients obtenus varient fortement entre les composés avec les plus fortes corrélations pour le DCA-cisC₄ ($R^2 = 0,86$) et le DCA-Ph ($R^2 = 0,79$). Ces résultats sont en accord avec des travaux effectués en chambre de simulation où les DCA C₄-C₆ sont formés par photo-oxydation des cycloalcènes correspondants (Hatakeyama *et al.*, 1985, 1987). Quelques DCA méthylés ont aussi été quantifiés dans les particules de Douai incluant les DCA-iC₄, -iC₅ et -iC₆. Ces derniers sont moins abondants que les DCA non substitués correspondants. En plus des DCA saturés, deux DCA insaturés ont pu être quantifiés : les DCA-cisC₄ et -transC₄. Les concentrations en ces DCA insaturés sont inférieures à celle en DCA-C₄ même si le DCA-cisC₄ provenant de la photo-oxydation d'hydrocarbures aromatiques (Kawamura *et al.*, 1996a), reste relativement abondant dans tous les échantillons (Figure 70).

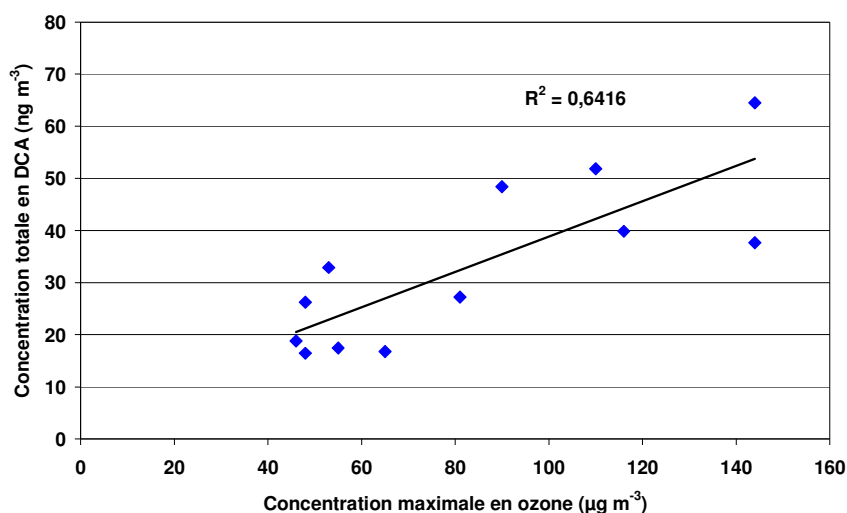


Figure 73 : Corrélation entre les concentrations totales en DCA et les concentrations maximales en ozone sur chaque période de prélèvement de 24 h

Des valeurs de concentrations en DCA obtenues dans des environnements urbains ou péri-urbains sont regroupées dans le Tableau 41. Le site de fond urbain de Douai présente des concentrations assez proches de celles de Birmingham et de Philadelphie pour la plupart des DCA mais en moyenne inférieures à celles de la plupart des villes précédemment étudiées. Des profils similaires de DCA en phase particulaire avec une prédominance des DCA-C₄ et -Ph ont aussi été rapportés pour tous les sites.

Tableau 41 : Comparaison des niveaux de concentrations en DCA en milieu de fond urbain (ng m⁻³)

Analyte	DCA-cisC ₄	DCA-transC ₄	DCA-C ₄	DCA-iC ₄	DCA-C ₅	DCA-iC ₅	DCA-C ₆	DCA-iC ₆	DCA-Ph	DCA-C ₇	DCA-iPh	DCA-C ₈	DCA-C ₉	DCA-C ₁₀	DCA-C ₁₁	DCA-C ₁₂
<i>Concentrations mesurées en été</i>																
Douai, France ce travail	4,0	2,8	12,7	0,7	3,1	1,2	3,3	0,5	5,2	1,1	0,4	1,9	3,1	1,0	0,5	0,3
14 villes, Chine ^a Ho <i>et al.</i> , 2007	5,04	2,47	71,8	3,75	30,0	10,3	23,5	3,85	102	6,34	4,46	9,06	31,6	2,49	5,18	0,91
Houston, Etats-Unis Yue & Fraser, 2004	-	-	15,15	1,59	7,73	-	7,52	-	-	2,58	-	5,43	10,07	2,58	-	-
Hong Kong, Chine Ho <i>et al.</i> , 2006	-	-	33	-	12,7	-	-	-	89,9	-	-	-	9,06	-	-	-
Philadelphie, Etats-Unis Ray & McDow, 2005	-	-	15,4	-	2,3	1,1	2,0	-	3,5	-	0,3	0,5	1,0	-	-	-
Vienne, Autriche Limbeck & Puxbaum, 1999	-	-	117	-	26,0	-	117	-	18	-	-	-	-	-	-	-
Alger, Algérie Ladji <i>et al.</i> , 2009	-	-	6,1	-	2,5	-	11,2	-	14,5	-	-	-	-	-	-	-
<i>Concentrations mesurées en hiver</i>																
Douai, France ce travail	2,4	2,1	11,1	1,1	1,7	3,2	1,0	0,5	4,6	0,5	0,9	0,5	1,8	0,6	0,2	0,1
14 villes, Chine ^a Ho <i>et al.</i> , 2007	7,69	3,42	79,7	3,47	22,1	14,5	15,0	3,36	78,2	6,70	6,15	5,98	28,9	4,40	3,80	0,29
Nanjing, Chine Wang <i>et al.</i> , 2002	-	-	293	-	91,6	-	43,3	-	-	26,0	-	16,9	114	31,7	-	-
Hong Kong, Chine Ho <i>et al.</i> , 2006	-	-	71,9	-	10,7	-	-	-	78	-	-	-	16,8	-	-	-
<i>Concentrations moyennes annuelles</i>																
Pékin, Chine Huang <i>et al.</i> , 2005	-	-	39	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Los Angeles, Etats-Unis Rogge <i>et al.</i> , 1993e	-	-	55	-	28,4	11,6	15,0	15,5	-	-	-	2,9	34,2	-	-	-
Birmingham, Royaume-Uni Harrad <i>et al.</i> , 2003	-	-	-	-	2,60	-	1,85	-	-	-	-	0,81	4,18	0,89	-	-

^a concentrations moyennes

4.8 Conclusion

Cette partie a montré les possibilités analytiques de l'UPLC/TOF-MS dans la quantification de composés organiques présents à l'état de traces dans des particules atmosphériques. Quatre méthodes d'analyse ont été développées :

- analyse de 16 HAP par HPLC/UV/Fluorimétrie ;
- analyse de 21 dérivés nitrés et oxygénés des HAP par UPLC/APCI/TOF-MS ;
- analyse de 17 acides monocarboxyliques par UPLC/ES/TOF-MS ;
- analyse de 16 acides dicarboxyliques par UPLC/ES/TOF-MS.

Les procédures analytiques ont été optimisées dans les conditions décrites ci-avant et appliquées avec succès à des échantillons naturels. Néanmoins la méthode d'analyse mise au point pour les dérivés nitrés et oxygénés des HAP ne semble pas être suffisamment sensible pour être appliquée à des échantillons de particules atmosphériques prélevés à l'aide de la filtration à bas-débit ($\sim 14 \text{ m}^{-3}$ d'air prélevé). En revanche elle a été appliquée avec succès sur des filtres prélevés à haut-débit ($\sim 720 \text{ m}^{-3}$). Les monoacides en C_{16} et C_{18} qui sont les plus abondants d'après la littérature n'ont pas été quantifiés en raison de niveaux de blanc trop importants. Des recherches sur l'origine de cette contamination devront être menées avec une attention particulière portée sur la qualité des solvants.

Ceux sont à notre connaissance les premières méthodes d'analyses utilisant un système de séparation UPLC de ces composés étudiés. Ce travail montre les réelles possibilités dans le domaine de l'analyse de la matière organique particulaire et pourra se poursuivre vers d'autres familles de composés organiques. La procédure analytique dédiée aux HAP va être appliquée dans la partie suivante dans l'étude du vieillissement de ces composés en milieu contrôlé.

**PARTIE 4 : ETUDE DU VIEILLISSEMENT DE
HAP PARTICULAIRES EN MILIEU CONTROLE**

L'étude bibliographique a montré que la composition chimique de la MOP peut être modifiée sensiblement au cours de l'échantillonnage en raison des artefacts de prélèvement qui peuvent induire une sur-estimation (adsorption de composés organiques gazeux sur les filtres) ou une sous-estimation (volatilisation de composés organiques ou réactions hétérogènes à la surface du filtre entre la matière collectée et différentes espèces gazeuses présentes dans l'air ambiant, telles que l'ozone et les oxydes d'azote). Afin de mieux caractériser la composition chimique des particules fines et d'améliorer la justesse des mesures, il est important de mieux comprendre les erreurs potentielles rencontrées lors du prélèvement de composés organiques particulaires.

Au cours de ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux HAP dont les mesures sont en voie de réglementation et qui présentent une toxicité avérée, et aux artefacts conduisant à une sous-estimation de leurs concentrations dans l'air ambiant. Ainsi, nous avons investigué leur ampleur et leur variabilité en fonction des conditions environnementales (température, humidité relative) et de la concentration en polluants tels que l'ozone et le dioxyde d'azote.

1 Prélèvement des échantillons réels

La volatilisation et la réactivité des HAP sont dépendantes du support sur lequel les HAP sont adsorbés (Kamens *et al.*, 1985 ; Perraudin *et al.*, 2005a ; Esteve *et al.*, 2004, 2006). Dans la plupart des travaux publiés précédemment, une solution de composés purs a été appliquée en *spray* sur des filtres chargés ou non en particules, impliquant que les HAP sont principalement déposés en surface du filtre. Or selon les processus de formation des particules et leur temps de séjour dans l'atmosphère, les HAP collectés sur filtre dans les échantillons réels peuvent être beaucoup moins accessibles. Pour pallier cet inconvénient, nous avons choisi d'étudier les artefacts de prélèvement à partir des particules atmosphériques réelles.

1.1 Optimisation de la durée de prélèvement

Les premiers prélèvements d'échantillons sur le terrain ont servi à déterminer le temps de collecte optimal, à la fois pour se situer au-dessus des limites de détection analytiques et également pour minimiser les artefacts de prélèvement lors de la collecte. Des prélèvements sur des durées de 16, 24, 48, 72 et 96 h à un débit de 10 L min⁻¹ ont été menés sur le site de fond urbain de Douai. Les essais effectués pour une durée de prélèvement de 24 h étaient satisfaisants avec des teneurs suffisamment importantes pour pouvoir détecter nos composés, et par ailleurs, l'importance des artefacts entraînant une diminution des quantités collectées a pu être mise en évidence pour des

durées plus longues lors d'un prélèvement de 72 h mené en parallèle avec une série successive de trois prélèvements de 24 h (Figure 74).

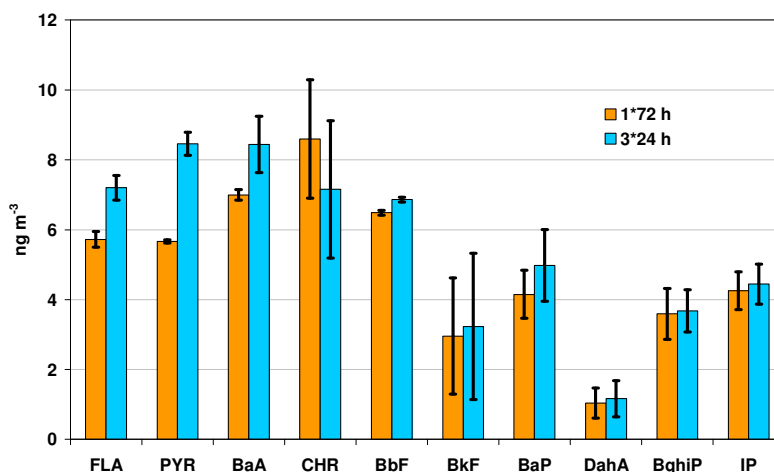


Figure 74 : Concentrations moyennes en HAP (ng m⁻³; incertitude : ± 1σ) lors d'un prélèvement de 72 h et de 3 prélèvements successifs de 24 h (10 L min⁻¹, PM_{2,5})

Des pertes non négligeables (jusqu'à 30% pour le PYR) sont constatées pour les HAP les plus volatils pour une période de prélèvement de 72 h, sans pouvoir mettre en évidence le rôle joué par chacun des processus (volatilisation et/ou réactivité avec des espèces oxydantes de l'atmosphère).

1.2 Répétabilité du prélèvement

L'homogénéité des concentrations en HAP sur un lot de 12 échantillons de PM_{2,5} prélevés sur filtre selon la méthodologie décrite dans la Partie 2 (§1) a été vérifiée avant exposition. Les résultats de ce test sont présentés sur la Figure 75.

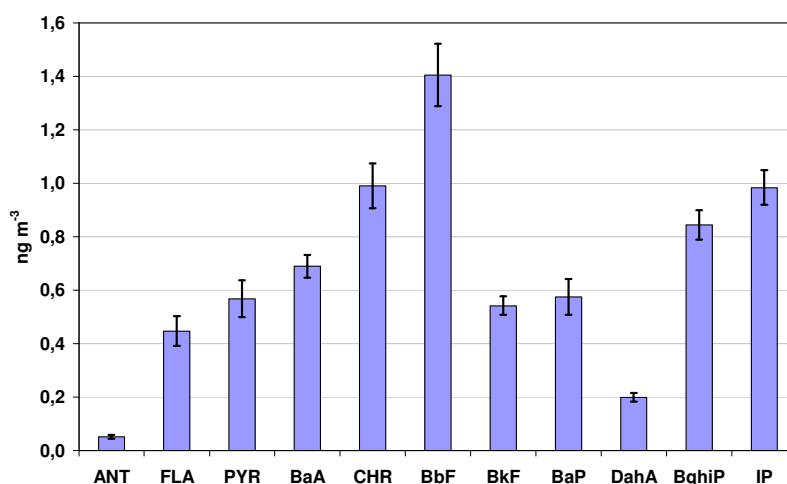


Figure 75 : Concentrations moyennes mesurées en HAP (ng m⁻³; incertitude : ± 1σ) pour un lot de 12 filtres prélevés à 10 L min⁻¹ pendant 24 h

Les résultats montrent clairement une bonne homogénéité des HAP sur les 12 échantillons avec un coefficient de variation inférieur à 15% pour tous les HAP.

2 Vieillessement des échantillons au laboratoire

Le dispositif expérimental et la méthodologie utilisés lors des essais de vieillissement au laboratoire sont décrits dans la Partie 2 (§5).

2.1 Reproductibilité d'un essai de vieillissement

Les premiers essais ont porté sur la reproductibilité d'un essai de vieillissement au sein du dispositif expérimental. Trois filtres prélevés sur le terrain ont été vieillis sous l'action d'un flux d'air zéro sec à 10 L min⁻¹ pendant 6 h. Comme le montre la Figure 76, l'essai de vieillissement est globalement reproductible avec des coefficients de variation inférieurs à 20% pour la plupart des HAP sachant que l'incertitude déterminée pour chaque HAP englobe toutes les sources d'erreur liées au prélèvement et à la procédure analytique.

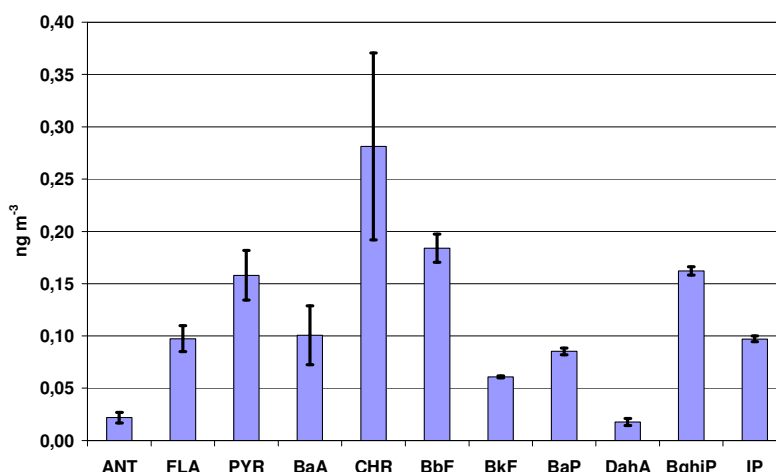


Figure 76 : Répétabilité d'un essai de vieillissement (air sec, 10 L min⁻¹, 6 h, incertitude : $\pm 1\sigma$) appliqué à 3 filtres réels (10 L min⁻¹, PM_{2,5}, 24 h)

2.2 Blanc du dispositif

Après s'être assuré de la reproductibilité satisfaisante d'un essai de vieillissement au sein du dispositif expérimental, il était également nécessaire de vérifier l'absence de HAP dans le flux d'air zéro généré par le purificateur. Pour cela, trois filtres vierges ont été exposés successivement sous air sec à un débit de 10 L min⁻¹ pendant 24 h (temps maximum d'exposition). Les quantités d'HAP de ces filtres vierges exposés ont été comparées à celles obtenues à partir de filtres vierges non exposés (Figure 77).

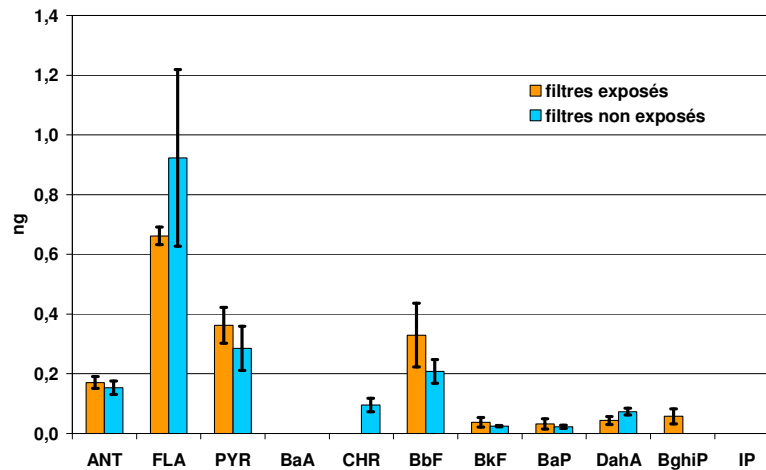


Figure 77 : Comparaison des niveaux de blanc en HAP (ng) entre filtres exposés et non exposés (n=3 ; incertitude : $\pm 1\sigma$)

Les niveaux de blanc du dispositif ne sont pas significatifs en considérant les incertitudes associées. Le dispositif de vieillissement n'apporte donc pas de contamination supplémentaire en HAP sur les filtres.

2.3 Analyse de criblage

Pour déterminer les influences potentielles des 4 facteurs contrôlables (température, humidité relative, concentration en polluant, temps d'exposition) lors des expositions vis-à-vis des pertes en HAP, deux plans factoriels fractionnaires 2^{4-1} ont été utilisés dans un premier temps. Les facteurs étudiés et leurs niveaux ont été présentés dans la Partie 2 (§6.2.2). Les matrices d'expériences qui en découlent sont présentées dans l'Annexe 22. Les expositions ont été réalisées dans l'ordre prévu par les matrices et les valeurs des pertes en HAP sont notées pour chaque essai. La répétition d'un essai de vieillissement au cours de chaque plan d'expériences nous a permis de discriminer le DahA pour lequel la variabilité était trop importante à cause des faibles concentrations mesurées (Annexe 23). Les diagrammes de Daniel obtenus indiquent clairement une influence significative sur la perte des HAP étudiés de la température, du temps d'exposition et de l'humidité relative (Figure 78).

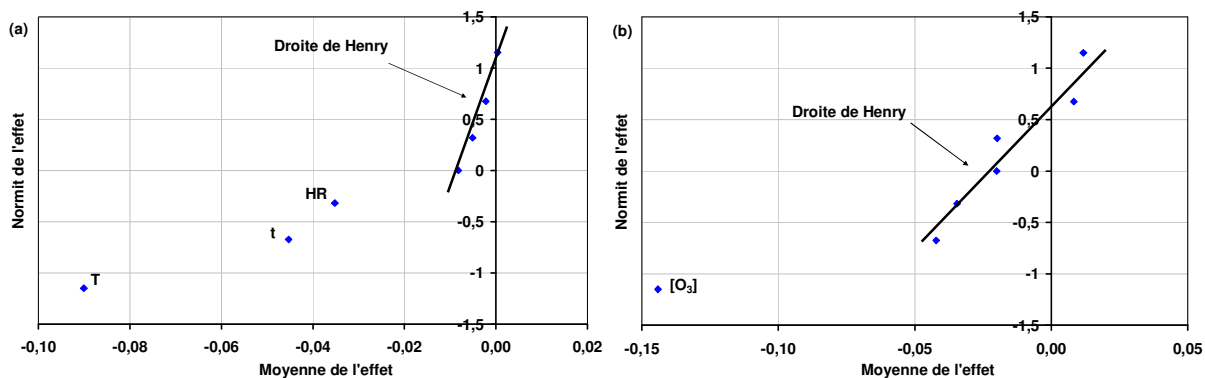


Figure 78 : Diagrammes de Daniel des pertes en HAP avec comme polluant NO₂ (a) et O₃ (b)
 T : température, HR : humidité relative ; t : temps d'exposition ; [O₃] : concentration en ozone

La présence de NO₂ à une concentration de 50 ppb ne semble pas affecter les HAP contrairement à l'ozone qui apparaît lors de la réalisation du 2^{ème} plan d'expériences comme étant influent. En effet, le diagramme de Pareto indique clairement qu'en faisant varier la concentration en ozone de 0 à 30 ppb (niveau -1 à +1), les pertes moyennes sur les HAP considérés augmentent de plus 15 % (Figure 79). Le lot de filtres utilisé lors de la réalisation du 2^{ème} plan d'expériences étant faiblement chargé en HAP, seuls les HAP les plus lourds (5 et 6 cycles) ont été considérés dans le calcul des effets (Annexe 24).

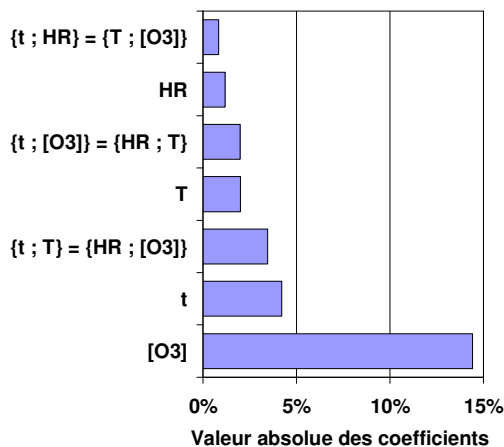


Figure 79 : Diagramme de Pareto sur les pertes en HAP

Ces différents facteurs vont pouvoir ainsi être étudiés individuellement afin de mieux caractériser leurs effets sur les pertes en HAP par désorption et réactivité.

Par ailleurs aucune interaction d'ordre 2 entre les facteurs ne semble influencer les pertes en HAP. Ainsi l'humidité relative n'affecte pas significativement la réactivité des HAP présents dans les échantillons réels de particules ambiantes exposés à l'ozone. L'influence de l'humidité relative sur la dégradation des HAP par l'ozone a déjà été étudiée lors d'études précédentes. Pitts *et al.*

1986 ont aussi indiqué l'influence non significative de l'humidité relative (de 1 à 50%) sur la dégradation de HAP adsorbés sur des particules réelles et exposés à 200 ppb d'ozone pendant 3 h. Pöschl *et al.* (2001) ont étudié l'interaction de l'ozone et de la vapeur d'eau avec des particules de suie recouvertes de BaP. Les pertes en BaP ont diminué en présence de vapeur d'eau. Cela indique une compétition d'adsorption rapide et réversible de l'ozone et l'eau sur les particules suivie par une réaction lente en surface entre l'ozone adsorbée et le BaP. Le temps de demi-vie des molécules de BaP en surface est à peu près de 5 min avec 30 ppb d'ozone sous air sec. Cette valeur est plus petite que les estimations précédentes pour le BaP atmosphérique. Avec une humidité relative élevée et une surface en BaP multi-couches, le temps de demi-vie est significativement plus long. Cet allongement du temps de demi-vie est attribué à la compétition d'adsorption des molécules d'eau et à la protection causée par l'accumulation de produits en surface. Par exemple, à 30 ppb d'ozone avec 25% d'humidité relative, le temps de demi-vie passe à 18 min et à 44 min avec 75% d'humidité relative. Au contraire, Kamens *et al.* (1988) et McDow *et al.* (1995) ont reporté une augmentation des vitesses de dégradation des HAP avec l'augmentation de l'humidité relative lors d'expériences avec des suies de combustion de bois dans une chambre en Téflon exposée à la lumière solaire. L'hétérogénéité des résultats est probablement liée à l'exposition à l'ozone, différente entre les HAP présents dans la matrice et ceux en surface. L'influence de l'humidité relative peut être aussi attribuée à l'adsorption de l'eau sur le filtre plutôt que directement sur les particules ou les HAP.

Les diagrammes de Pareto et de Daniel indiquent également l'influence non significative de l'interaction entre la température et la concentration en ozone sur la réactivité hétérogène des HAP adsorbés sur les particules réelles, ce qui est en accord avec les travaux de Nguyen (2008).

2.4 Estimation des pertes en HAP par désorption lors du prélèvement par filtration

L'objectif a été d'étudier en l'absence de lumière et de toute autre espèce réactive, le rôle des deux facteurs mis en évidence par l'analyse de criblage, c'est-à-dire la température et l'humidité relative, sur la désorption des HAP présents sur des particules réelles. Les expositions ont été menées sur des périodes de 3, 6, 9 et 15 h et pour un débit typique (10 L min^{-1}) d'un préleveur bas débit.

Pour chaque temps d'exposition, les concentrations en HAP restants sont mesurées puis normalisées par rapport à une concentration moyenne en HAP issue de filtres non vieillis afin de permettre la comparaison entre chaque expérience. Les points expérimentaux sont ensuite

simulés par une décroissance exponentielle en fonction de la durée d'exposition du filtre sans tenir compte de l'incertitude :

$$\frac{[\text{HAP}]}{[\text{HAP}]_0} = A + B \exp\left(-\frac{\text{temps}}{C}\right)$$

où A, B et C sont des coefficients ajustés lors de la simulation.

2.4.1 Influence de la température sur la désorption des HAP

Les températures de l'air traversant la cartouche ont été fixées entre 10 et 40°C. Les courbes de désorption en fonction de la température sont représentées sur la Figure 80 pour deux HAP représentatifs des tendances observées. Les autres courbes de désorption sont présentées en Annexe 25. Chaque point est une moyenne de 2 à 4 points expérimentaux et les barres d'erreur représentent $\pm 1\sigma$ (écart-type expérimental).

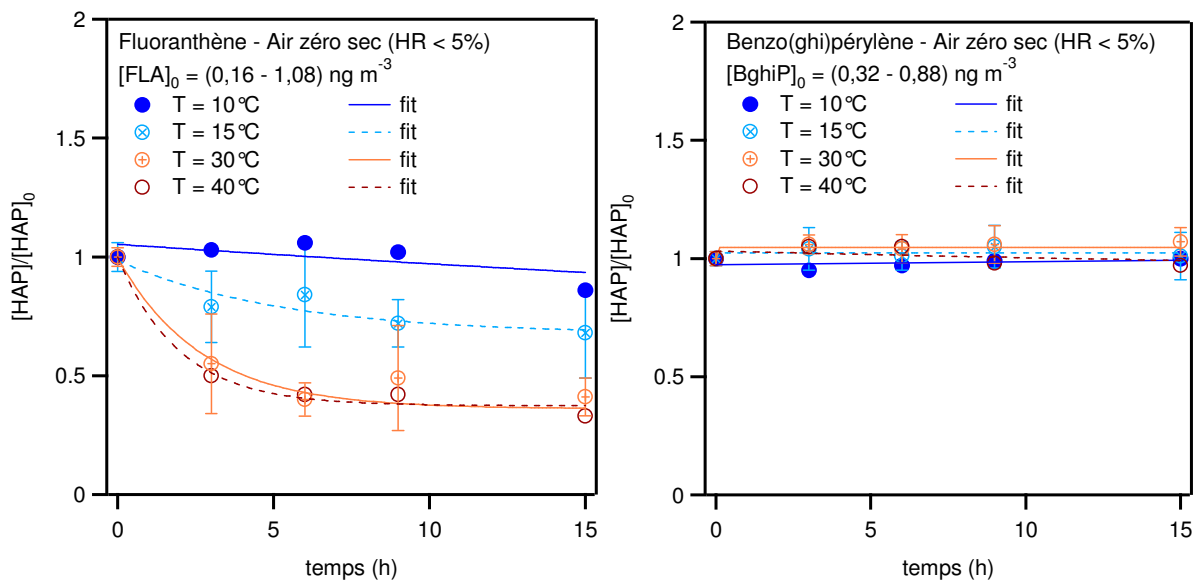


Figure 80 : Courbes de désorption du FLA et du BghiP présents dans des particules réelles ($\text{PM}_{2,5}$) en fonction de la température

Les HAP peuvent être divisés en deux groupes sur la base de leurs caractéristiques de désorption. On observe une désorption significative pour les HAP semi volatils (3-4 cycles) que sont le FLA, le PYR, le BaA et le CHR. Leurs pertes moyennes sont comprises entre 41 et 59% après 15 h d'exposition à 30°C. Les pertes les plus importantes ont été observées pour le FLA. Pour le 2^{ème} groupe qui inclut le reste des HAP (5-6 cycles), aucune désorption significative n'a été observée dans les conditions d'exposition utilisées, en considérant une incertitude globale comprise entre 6 et 18%.

Par ailleurs, dans le cas du 1^{er} groupe, si on observe une augmentation des pertes avec une augmentation de la température de 10°C à 30°C, il semblerait qu'au-delà, on atteigne une température limite à partir de laquelle tous les HAP présents en surface des particules se sont volatilisés, le reste des HAP quantifiés étant probablement piégé au sein de la matrice. Ce phénomène de plateau a déjà été observé lors d'études portant sur la désorption des HAP de la surface de suies (Guilloteau *et al.*, 2008 ; Nguyen, 2008) et sur la réactivité hétérogène de HAP adsorbés sur des particules de suies et de graphite avec les gaz oxydants atmosphériques NO₂ et OH (Esteve *et al.*, 2006) et O₃ (Perraudin *et al.*, 2007a). Dans notre étude, cette désorption partielle des HAP est cohérente avec la présence d'une couche en surface constituée de composés aromatiques tels que les HAP qui peuvent compter jusqu'à 20% de la masse de carbone organique en milieu urbain (Lam *et al.*, 2005 ; Simpson *et al.*, 2006).

2.4.2 Influence de l'humidité relative sur la désorption des HAP

Lors de ces expériences, nous avons fait varier le taux d'humidité relative d'une valeur inférieure à 5% (air sec) à 70%.

La Figure 81 représentant des essais typiques effectués à 15 et 30°C montre que l'on peut séparer les HAP étudiés en trois groupes :

- ceux pour lesquels on remarque une décroissance significative par exposition à de l'air sec et qui est plus marquée avec de l'air humide : du FLA au CHR ;
- ceux dont la décroissance est négligeable avec de l'air sec mais a lieu avec de l'air humide : c'est le cas du BbF et du BkF ;
- enfin ceux pour lesquels on n'observe aucune décroissance que ce soit en air sec ou en air humide : du BaP à l'IP.

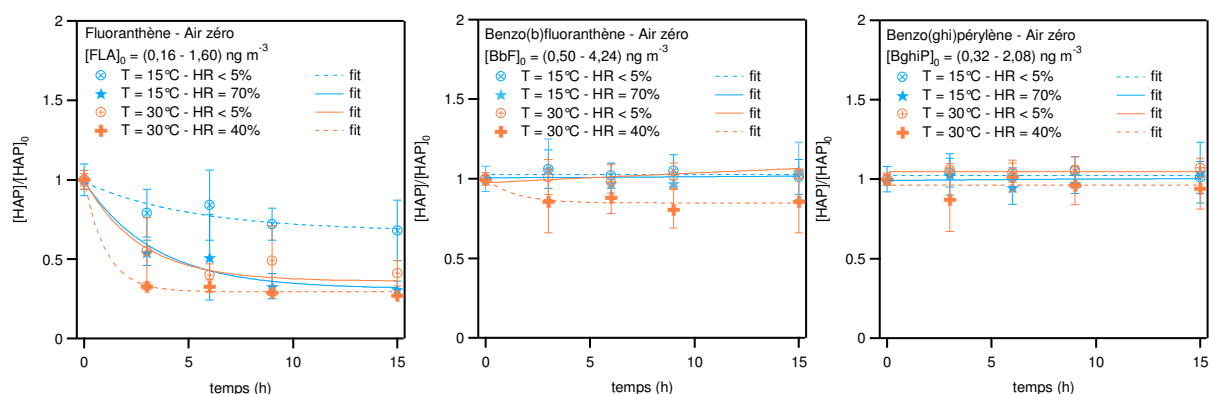


Figure 81 : Courbes de désorption du FLA, du BbF et du BghiP adsorbés sur des particules réelles (PM_{2,5}) en fonction de l'humidité relative

Cette figure nous indique donc une tendance pour les HAP les plus lourds à ne pas se volatiliser quelle que soit l'humidité relative de l'air. On retrouve les tendances pour tous les HAP en Annexe 26.

Certains auteurs (Storey *et al.*, 1995 ; Pankow *et al.*, 1993) ont montré que l'humidité pouvait jouer un rôle sur la partition des HAP entre les deux phases atmosphériques : si l'humidité relative est élevée, les particules en suspension peuvent se recouvrir d'un film d'eau ou même devenir des aérosols déliquescents, rendant difficile l'adsorption de composés organiques hydrophobes comme les HAP. Ainsi le coefficient de partition gaz/particules a diminué d'un facteur 10 avec l'augmentation de l'humidité relative de 30 à 70% pour 11 HAP semi-volatils collectés sur des filtres en fibres de quartz vierges (Storey *et al.*, 1995) ; Pankow *et al.* (1993) ont aussi montré que la sorption des HAP sur des particules urbaines diminue d'un facteur 2 avec l'augmentation de l'humidité relative de 40 à 95%. Dans le cas de la désorption, une plus forte teneur en eau pourrait engendrer un phénomène de compétition sur les sites disponibles en surface de la particule et limiter les phénomènes de ré-adsorption des HAP, ce qui expliquerait une désorption plus marquée avec une humidité relative plus importante.

Miguel *et al.* (1986) ont déterminé séparément les contributions de la désorption physique et de la réactivité hétérogène sur les pertes en HAP présents dans des particules atmosphériques collectées sur des filtres en fibres de quartz. Ils ont également classé les HAP étudiés en deux groupes sur les bases de leurs caractéristiques de désorption. Une désorption significative a été mise en évidence pour le PYR, le FLA, le CHR et le BaA avec des pertes comprises entre 32 et 100% après 5,5 h d'exposition (Tableau 42). Considérant une incertitude globale de 9%, aucune perte significative n'a été observée pour le reste des HAP. Kamens *et al.* (1985) ont aussi montré des pertes par désorption insignifiantes pour les HAP plus lourds que le BaA.

Tableau 42 : Pertes en HAP (%) sous exposition à de l'air ambiant (Miguel *et al.*, 1986)

HAP	Désorption	Réactivité et désorption
FLA	-32	-65
PYR	-100	-100
BaA	-42	-71
CHR	-50	-72
BbF	+13	-43
BkF	-15	-39
BaP	+1	-70
BghiP	-27	-44
IP	-6	-41

Débit moyen d'échantillonnage : 1,1 m³ min⁻¹

Température durant exposition : 24 ± 2°C

Kavouras *et al.* (1999) ont mesuré les pertes par volatilisation de quelques HAP de 2 à 5 cycles à l'aide d'un impacteur haut volume équipé d'un dénudeur en charbon actif. Ces pertes peuvent atteindre environ 60% pour le PYR.

Par ailleurs les études réalisées au sein de réacteurs à écoulement n'ont mis en évidence aucune perte significative par désorption des HAP à la surface de particules modèles (Estève *et al.*, 2004 ; Perraudin *et al.*, 2005a, 2007a ; Miet *et al.*, 2009a,b) et de particules réelles (Estève *et al.*, 2006). Mais de par la configuration de ce dispositif (Figure 82), les HAP désorbés de la surface du substrat peuvent se ré-adsorber sur le substrat. Ce phénomène de ré-adsorption des HAP a également été mesuré par Nguyen (2008) sur les suies. Lors de l'évaluation de l'efficacité de piégeage des HAP gazeux à travers un dénudeur, Temime-Roussel *et al.* (2004a) ont proposé des procédés d'adsorption-désorption entre les HAP gazeux et le substrat durant la période d'échantillonnage. Après désorption de la molécule et avant sa nouvelle adsorption, cette dernière se retrouve en phase gazeuse et peut être évacuée progressivement dans le flux d'air vers la sortie du dénudeur. Selon les mêmes auteurs, le dénudeur peut être comparé à un chromatographe en phase gazeuse où la phase stationnaire est la résine piègeuse des gaz et la phase mobile le flux d'air. Dans notre cas, les HAP désorbés peuvent aussi potentiellement se ré-adsorber sur la phase particulaire ou être entraînés dans le flux gazeux en passant à travers le filtre (Figure 82).

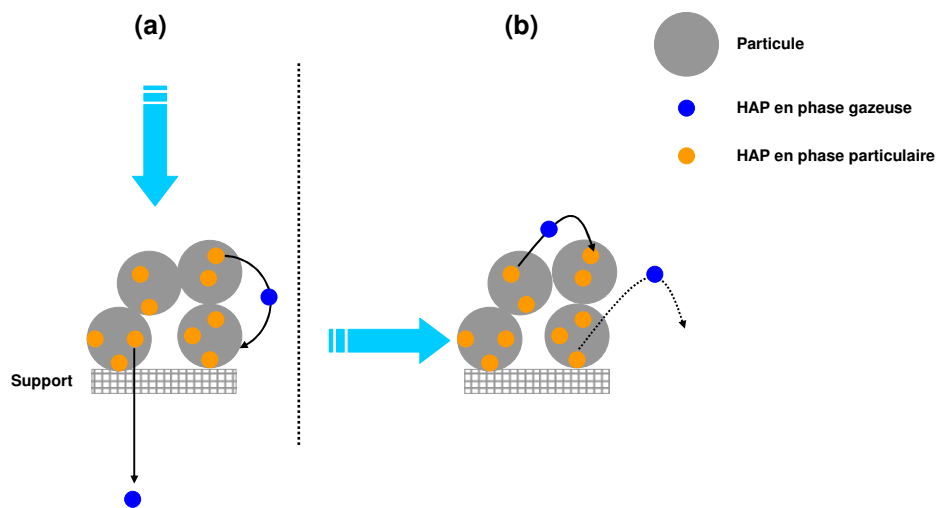


Figure 82 : Phénomène de désorption/ré-adsorption (a) lors d'un prélèvement par filtration ; (b) au sein d'un réacteur à écoulement

2.5 Estimation des pertes en HAP par réactivité avec NO₂ et O₃ lors du prélèvement par filtration

Le fait qu'une part significative des HAP de masses moléculaires élevées soit trouvée dans la phase particulaire indique la nécessité d'étudier non seulement les réactions en phase gazeuse mais aussi les réactions entre les polluants atmosphériques et les HAP particuliers. Les réactions entre les polluants gazeux et les HAP particuliers peuvent être un important processus de perte en HAP lors de leur prélèvement par filtration. Il existe encore actuellement de fortes incertitudes sur la réactivité des HAP adsorbés sur la phase particulaire durant leur prélèvement par filtration, bien que les recherches sur le sujet aient commencé il y a plus de 20 ans (Peters & Seifert, 1980 ; Brorström *et al.*, 1983 ; Grosjean *et al.*, 1983 ; Van Vaeck & Van Cauwenberghe, 1984 ; Miguel *et al.*, 1986 ; Coutant *et al.*, 1988). En effet, les études sont souvent réalisées avec des concentrations très importantes en polluants ou présentent des disparités importantes en termes de nature de particules. Ainsi Lindskog (1983) n'observe aucune dégradation des HAP par l'ozone.

Le but de ce travail a été d'étudier en l'absence de lumière et de toute autre espèce réactive, l'influence individuelle du dioxyde d'azote et de l'ozone sur la réactivité de différents HAP particuliers présents dans des particules réelles sous conditions de prélèvement bas-débit.

2.5.1 Essais avec le dioxyde d'azote

Dans nos travaux, l'influence de la concentration en NO₂ a été étudiée à l'aide des plans d'expériences lors de l'analyse de criblage et a montré que la présence de NO₂ à une concentration de 50 ppb pendant 24 h n'a aucun effet sur les pertes en HAP. Ceci est en accord avec des études montrant que la réactivité des HAP avec NO₂ est de plusieurs ordres de grandeur plus lente qu'avec l'ozone (Pöschl *et al.*, 2001 ; Schauer *et al.*, 2003 ; Kwamena & Abbatt, 2008) et que dans les conditions de concentrations en NO₂ habituellement rencontrées dans l'air ambiant, elle est par conséquent négligeable.

Il n'est cependant pas exclu qu'elle puisse avoir un effet dans des conditions particulières lorsque de fortes concentrations en NO₂ sont combinées à la présence de particules, par exemple dans le cas d'émissions liées à des phénomènes de combustion. La réaction hétérogène de NO₂ avec les HAP a en effet été étudiée sur différents supports : particules de suies (Wu *et al.*, 1984 ; Esteve *et al.*, 2006 ; Kwamena & Abbatt, 2008), graphite (Esteve *et al.*, 2004), silice (Wang *et al.*, 2000 ; Perraudin *et al.*, 2005a), HAP solide (Gross & Bertram, 2008) ; et des pertes en HAP ont pu être observées en excès de NO₂, variables selon la nature du substrat.

La réactivité avec NO₂ peut également être étudiée via la formation de produits tels que les NHAP. Celle-ci a déjà fait l'objet de plusieurs travaux lors de l'échantillonnage de particules en présence d'oxydes d'azote (Arey *et al.*, 1988 ; Dimashki *et al.*, 2000a, 2000b ; Feilberg *et al.*, 2001 ; Bamford *et al.*, 2003), au cours desquels il a été montré que l'artéfact de formation des NHAP observés était négligeable. Dans nos travaux, compte tenu des limites de détection pour les NHAP, il nous a été impossible de détecter la formation de dérivés nitrés lors du prélèvement à bas débit en présence de NO₂.

2.5.2 Essais avec l'ozone

2.5.2.1 Résultats et discussion

L'analyse de criblage a également permis de mettre en évidence l'influence significative de la concentration en ozone sur la réactivité des HAP présents sur des particules réelles. Les concentrations en ozone traversant la cartouche ont été variées entre 30 et 470 ppb sous air sec et à 15°C.

On a vu précédemment que les HAP considérés sont dans ces conditions de vieillissement soit partiellement désorbés pour les semi-volatils (PY, BaA, CHR ; 4 cycles) soit ne subissent aucune perte par désorption (5-6 cycles). Pour ces derniers, les pertes observées seront donc uniquement attribuables à la réactivité hétérogène.

Les décroissances en HAP par rapport à la concentration témoin, simulées par une courbe exponentielle du premier ordre, sont représentées en fonction de la concentration en ozone sur la Figure 83 pour deux HAP représentatifs des tendances observées. Les autres courbes sont présentées en Annexe 27. Chaque point est une moyenne de 2 à 3 points expérimentaux et les barres d'erreur représentent $\pm 1\sigma$ (écart-type expérimental). On peut remarquer que les échantillons de particules collectés et utilisés dans ces expériences sont faiblement chargés en HAP, ce qui entraîne de plus fortes incertitudes sur les concentrations mesurées. Pour cette même raison, le DahA n'a pas été retenu lors de ces essais.

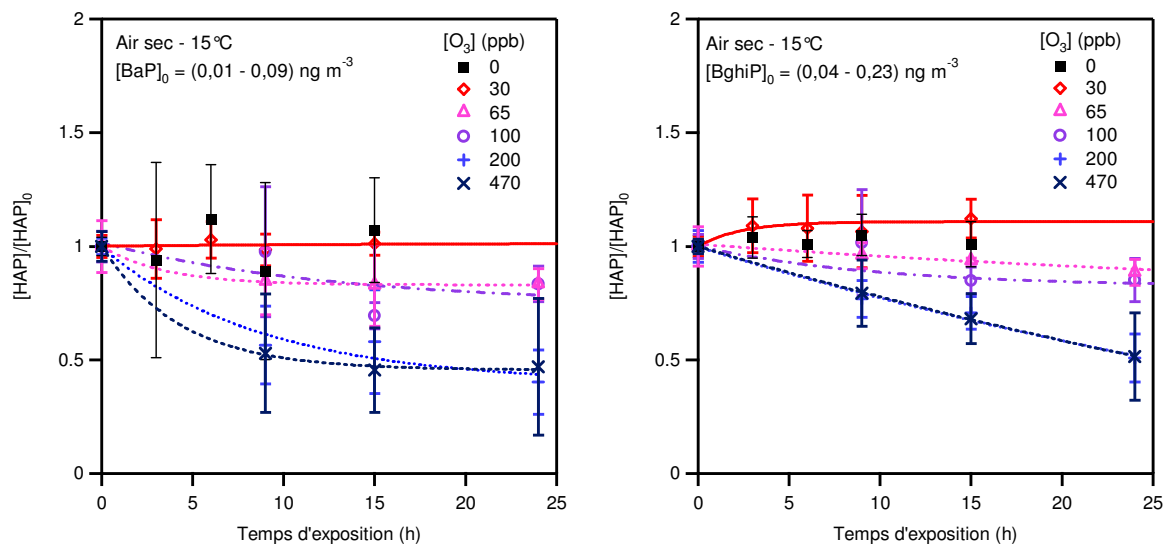


Figure 83 : Courbes de réactivité du BaP et du BghiP présents dans des particules réelles ($PM_{2,5}$) en fonction de la concentration en ozone

Pour les HAP à 4 cycles, on remarque qu'il n'y a pas de perte additionnelle significative due à la réactivité avec O_3 par rapport aux pertes observées par désorption, et ce même pour des concentrations d'ozone largement supérieures aux teneurs atmosphériques.

Pour les composés les plus lourds, l'artéfact de réactivité semble avoir une influence plus importante : ainsi, pour le BbF et le BkF, la désorption n'était pas significative et la perte additionnelle due à l'ozone reste limitée avec environ 10 et 25% de perte, respectivement, après 15h d'exposition aux plus fortes teneurs, et une influence négligeable, compte tenu des incertitudes, aux teneurs atmosphériques. L'effet semble plus fortement marqué pour le BaP, avec des pertes dépassant les 50% pour les plus fortes concentrations d'ozone, et un effet sensible (de l'ordre de 20%) aux teneurs habituellement rencontrées dans l'air ambiant. On peut noter que les concentrations d'ozone plus élevées sont généralement corrélées avec des températures plus importantes pour lesquelles la désorption n'est toujours pas significative comme on a pu le montrer dans le paragraphe précédent, mais la vitesse de réaction avec l'ozone sera accentuée.

Pour tous les composés, on observe l'existence d'un plateau avec des courbes de disparition quasiment superposables pour des concentrations en ozone variant de plus d'un facteur 2 (entre 200 et 470 ppb). Ainsi, si on observe une augmentation des pertes avec le passage de la concentration en ozone de 30 à 200 ppb, il semblerait qu'au-delà on atteigne une concentration limite à partir de laquelle tous les HAP présents en surface des particules ont réagi, le reste des HAP quantifiés étant probablement piégé au sein de la matrice. Ce phénomène de seuil de

concentration a déjà été observé lors d'études portant sur la réactivité des HAP en surface de suies (Nguyen, 2008).

Le plateau est par ailleurs atteint plus ou moins rapidement selon les HAP. Le profil de décroissance linéaire observée pour le BaA, le BbF, le BkF, le CHR et le BghiP indique une réactivité plus lente n'ayant pas eu le temps d'atteindre le plateau. Après 24 h d'exposition à 470 ppb d'ozone, les HAP les plus réactifs sont le BaP et le BghiP avec des pertes moyennes respectives de 53 et 49%. Au contraire, le BbF et le CHR sont les moins réactifs avec seulement 15 et 27% de dégradation. Les quatre autres HAP étudiés (PYR, BaA, BkF et IP) présentent des pertes intermédiaires comprises entre 28 et 36%.

Seule une partie des HAP adsorbés est donc accessible à l'ozone et par conséquent disponible pour la réaction hétérogène. Ce phénomène de plateau a déjà été observé lors d'études portant sur la réactivité hétérogène de HAP adsorbés sur des particules de suies et de graphite avec les gaz oxydants atmosphériques NO₂ et OH (Esteve *et al.*, 2004, 2006 ; Perraudin *et al.*, 2005a) et O₃ (Perraudin *et al.*, 2007a). L'existence de ce plateau peut s'expliquer par la nature des particules utilisées et leur mode de formation. En effet les calculs de ratios de HAP décrits dans la partie précédente ont montré la prédominance des sources véhiculaires comme sources d'émission des particules fines sur le site de fond urbain de Douai. Les HAP présents dans ce type de particules sont générés et incorporés simultanément dans le noyau carboné. De plus, la faible diffusion de l'ozone à travers les couches de la particule peut limiter l'oxydation des HAP présents au sein de la matrice.

Nos résultats montrent que dans le cas d'un aérosol urbain majoritairement issu de sources automobiles, les pertes en HAP particulaires par réactivité chimique avec l'ozone durant un prélèvement par filtration sont peu significatives pour les HAP semi-volatils par rapport à l'artéfact de désorption ; mais qu'elles deviennent substantielles pour les composés plus lourds et peuvent ainsi amener à une sous-estimation des concentrations en HAP pouvant atteindre un peu plus de 50% pour le BaP. La dégradation chimique importante des HAP à 5 et 6 cycles et du BaP va donc influencer de manière significative la mesure de leurs concentrations durant un prélèvement par filtration bas débit. L'influence apparemment négligeable de la matrice reflète l'homogénéité des aérosols collectés (issus du même type de sources) et indique que les HAP en surface des particules sont oxydés efficacement sur des temps d'exposition relativement courts (quelques heures) tandis que les molécules présentes au sein de la matrice sont protégées des

réactions ultérieures (Pöschl *et al.*, 2001). Cependant, bien que les temps de demi-vie (mesurés en laboratoire avec une concentration en ozone de 50 ppb) estimés pour les HAP les plus réactifs tels que le BaP, le BaA et le pérylène soient inférieurs à 1 h (Alebic-Juretic *et al.*, 1990), de telles pertes n'ont pas été observées durant les essais d'exposition. Cela est probablement dû au fait que seule une faible proportion des HAP collectés peut réagir avec l'ozone.

2.5.2.2 Comparaison avec d'autres expériences de prélèvement par filtration

D'autres essais d'exposition à l'ozone de HAP particulaires présents dans des particules réelles sont reportés dans la littérature. Ils se divisent en deux catégories : les essais faisant appel comme dans ce travail à un dispositif expérimental où les conditions sont contrôlées, et ceux réalisés lors de campagnes de mesure directement sur le terrain. Une synthèse pour le BaP est présentée dans le Tableau 43.

Tableau 43 : Pertes par réactivité en BaP adsorbé sur des particules réelles lors d'un prélèvement par filtration

Exposition	Débit (L min ⁻¹)	Durée	[O ₃] (ppb)	Perte (%)	Référence
dispositif expérimental	10	24 h	100	17	Ce travail
			200	60	
dispositif expérimental	667	4 h	1500	86	Van Vaeck & Van Cauwenberghe, 1984
dispositif expérimental	1100	5,5 h	-	57	Miguel <i>et al.</i> , 1986
préleveurs haut débit	-	24 h	200 ^a	~0	Lindskog, 1983 Brorström <i>et al.</i> , 1983
préleveurs haut débit	170	24 h	jusqu'à 180 ^a	~0	Coutant <i>et al.</i> , 1988
préleveur bas débit	5	1-14 jours	30-50	30	Schauer <i>et al.</i> , 2003
préleveurs haut débit	500	24 h	~60	jusqu'à 28 ^b	Tsapakis & Stephanou, 2003
préleveur bas débit	-	-	-	60	Goriaux <i>et al.</i> , 2006
préleveur bas débit	20	24 h	~ 35	20	Liu <i>et al.</i> , 2006

^a air dopé ; ^b calculé sur les concentrations totales en HAP

On peut noter que notre travail est le seul à présenter des résultats obtenus avec un dispositif expérimental dans des conditions de bas débit. Pour autant, les pertes importantes en BaP liées à l'artéfact de réactivité que nous avons observées sont en bon accord avec celles également mentionnées avec les dispositifs à haut débit, bien que la perte soit atteinte plus rapidement dans ce cas.

Sur le terrain, il y a une grande variabilité des pertes en BaP mesurées, certains n'en observant aucune malgré des teneurs importantes en ozone, d'autres mesurant jusqu'à 60% de perte. Les différences dans les résultats obtenus peuvent être liées aux variations importantes dans la composition en espèces gazeuses polluantes de l'air ambiant puisque lors des essais d'exposition

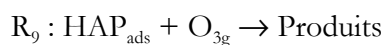
en laboratoire, la concentration peut être maintenue constante, ce qui n'est généralement pas le cas sur le terrain où la comparaison se fait généralement entre un système avec dénudeur pour lequel les filtres ne sont pas exposés à l'ozone, et un système sans dénudeur. Les conditions de température et d'humidité relative, dont on a vu lors de nos expériences qu'elles peuvent avoir une influence forte sur les pertes en HAP, ne sont également pas fixées.

Par ailleurs, les substrats peuvent avoir des origines suffisamment différentes pour que la répartition des HAP dans la particule ait une influence non négligeable. Ainsi les particules exposées sur le terrain à l'air ambiant peuvent être très diverses : suies de combustion de bois (Kamens *et al.*, 1985), BaP déposé sur des filtres vierges (Peters & Seifert, 1980), échappement de moteur Diesel (Van Vaeck & Van Cauwenberghe, 1984).

2.5.2.3 Comparaison avec les résultats obtenus en laboratoire

D'autres études s'appuient sur des essais d'exposition en laboratoire principalement avec les HAP adsorbés sur des supports modèles : graphite, silice (Alebić-Juretić *et al.*, 1990 ; Perraudin *et al.*, 2007a), tubes en Pyrex (Kwamena *et al.*, 2006), plaque de verre (Wu *et al.*, 1984), substrat aqueux (Kahan *et al.*, 2006), HAP solide (Gross & Bertram, 2008). Des études ont aussi porté sur les suies de bois ou de Diesel (SRM 1650a, NIST) (Wu *et al.*, 1984 ; Kamens *et al.*, 1985 ; Pöschl *et al.*, 2001) et des aérosols organiques et salins (Kwamena *et al.*, 2004). Deux modèles théoriques peuvent décrire les cinétiques de réaction entre la phase gazeuse et la phase particulaire : ceux de Langmuir-Rideal et de Langmuir-Hinshelwood (par exemple, Pflieger *et al.*, 2009).

Le modèle de Langmuir-Rideal implique l'adsorption d'un seul réactif (HAP) à la surface de la particule avant réaction (R_9). Le polluant gazeux (O_{3g}) entre en collision avec le HAP adsorbé (HAP_{ads}) puis réagit ensuite selon l'équation :



L'expression cinétique de la réaction (R_9) peut donc s'écrire selon l'équation (1) :

$$(1) : \frac{d[HAP]_{ads}}{dt} = -k_{O_3} \times [O_{3g}] \times [HAP]_{ads}$$

où k_{O_3} est la constante de réaction du second ordre. Sachant que dans nos conditions expérimentales, l'ozone se trouve en large excès par rapport aux HAP adsorbés et que son débit d'exposition est constant, on peut donc considérer une cinétique de pseudo-1^{er} ordre selon l'équation (2) :

$$(2) : \frac{d[HAP]_{ads}}{[HAP]_{ads}} = -k'_{obs} \times dt$$

où $k'_{obs} = k_{O_3} \times [O_{3g}]$ est la pseudo-constante de la réaction. L'intégration de l'équation (2) donne l'équation (3) qui a permis de décrire les décroissances des concentrations en HAP :

$$(3) : \frac{1}{t} \times \ln \left(\frac{[HAP_{ads}]_0}{[HAP_{ads}]_t} \right) = k'_{obs} = k_{O_3} \times [O_{3g}]$$

Les constantes de pseudo-1^{er} ordre (k'_{obs}) calculées dans ces travaux selon le modèle de Langmuir-Rideal ne sont pas proportionnelles à la concentration en ozone gazeux dans la gamme de concentration testée (Figure 84).

Alebić-Juretić *et al.* (1990) et Wu *et al.* (1984) ont pourtant observé une dépendance linéaire entre la constante de pseudo-1^{er} ordre et la concentration en ozone gazeux (0-1,5 ppm) lors de la réaction hétérogène du BaP adsorbé à la surface de particules de silice au sein de réacteurs à écoulement. Cette linéarité a aussi été observée par Perraudin *et al.* (2007a) lors de l'étude des réactions de 13 HAP adsorbés sur les particules de graphite et de silice avec l'ozone (1,6-13,2 ppm). Le modèle de Langmuir-Rideal ne s'appliquerait donc pas à notre cas ou en tout cas ne serait pas le mécanisme prépondérant pour de fortes concentrations en ozone suggérant, que la réaction hétérogène entre les HAP adsorbés sur des particules réelles collectées sur un filtre et l'ozone gazeux ne soit pas un mécanisme direct de collision bimoléculaire.

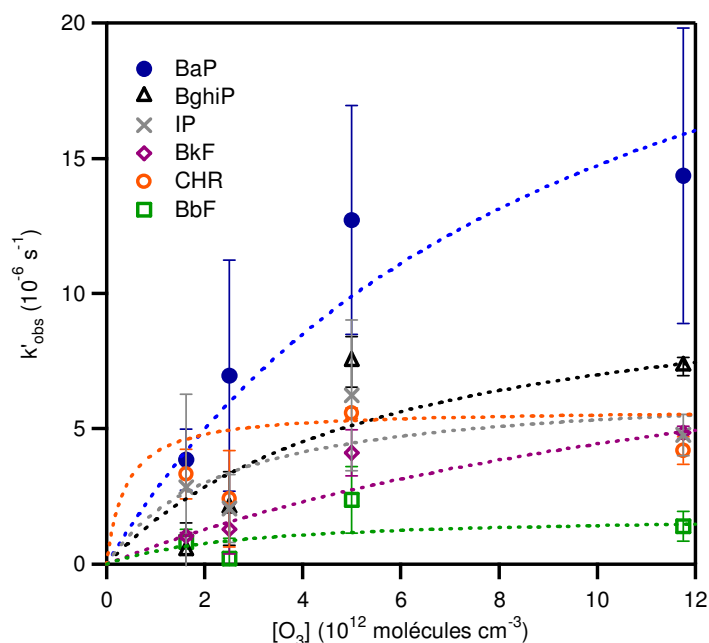


Figure 84 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (s⁻¹) à 288 K pour 6 HAP adsorbés sur des particules réelles en fonction de la concentration en ozone (molécul. cm⁻³) (n=4 ; incertitude : ± 1σ)

En revanche, Pöschl *et al.* (2001) et Kwamena *et al.* (2004) ont aussi observé une dépendance non linéaire de k'_{obs} du BaP adsorbé sur des aérosols de suies et d'acide azélaïque, respectivement, en

fonction de la concentration en ozone. Dans ce cas, le phénomène suivrait le modèle de Langmuir-Hinshelwood, également proposé par Kahan *et al.* (2006) lors de la réaction de l'ozone avec six HAP adsorbés sur une surface d'octanol. Il peut être décrit selon l'équation (4) :

$$(4) : \frac{k'_{\max} K_{O_3} [O_{3g}]}{1 + K_{O_3} [O_{3g}]} = k'_{\text{obs}}$$

Ce modèle implique que l'un des réactifs (HAP) soit adsorbé à la surface des particules et le second (O_3) soit réparti entre la phase gazeuse et la phase particulaire, la réaction se déroulant seulement lorsque l'espèce gazeuse est adsorbée à la surface de la particule. Comme le nombre de sites d'adsorption disponibles vis-à-vis des espèces gazeuses polluantes est limité, un phénomène de saturation en surface des particules est alors observé et la cinétique de réaction devient indépendante de la concentration en gaz polluant (Kwamena *et al.*, 2006). Les courbes de simulation des points expérimentaux semblent suivre ce modèle théorique (Figure 84). Les paramètres de l'équation, constante d'équilibre gaz/surface de l'ozone (K_{O_3}) et valeur maximale de la constante de vitesse de pseudo-1^{er} ordre (k'_{\max}), ont été déterminés à l'aide du logiciel Igor Pro 6.05 (Wavemetrics) (Tableau 44). Ce dernier paramètre représente la vitesse de la réaction hétérogène pour les concentrations élevées d'ozone correspondant à la saturation de la surface par O_3 . Les incertitudes pour K_{O_3} et k'_{\max} représentent les erreurs statistiques obtenues lors de la simulation.

Tableau 44 : Constantes cinétiques pour la réaction hétérogène entre des HAP adsorbés sur des particules réelles et l'ozone à T=288 K et $[O_3]=(1,6 - 11,8) \times 10^{12}$ molécules cm^{-3}

HAP	k'_{\max} ($10^{-6} s^{-1}$)	K_{O_3} ($10^{-13} cm^3 \text{ molécule}^{-1}$)
BaP	$28,7 \pm 21,8$	$1,1 \pm 1,2$
BghiP	$11,0 \pm 2,3$	$1,7 \pm 1,0$
IP	$6,4 \pm 2,6$	$2,7 \pm 3,6$
BkF	$11,6 \pm 2,8$	$0,6 \pm 0,3$
CHR	$5,7 \pm 0,6$	27 ± 37
BbF	$1,8 \pm 1,1$	$3,7 \pm 5,9$

Les constantes de vitesse apparente obtenues dans ces travaux permettent de calculer les temps de vie (τ) des HAP adsorbés sur des particules réelles vis-à-vis de leur oxydation par l'ozone lors d'un prélèvement par filtration (Tableau 45). Le temps de vie est donné par : $\tau = 1/k'_{\text{obs}}$ selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Dans la majorité des travaux effectués au laboratoire sur des particules modèles, les cinétiques de réaction hétérogène sont beaucoup plus rapides comparées à celles observées lors d'essais sur le terrain et dépendent de la nature du substrat. On voit par ailleurs que l'humidité relative joue également un rôle fonction de la nature du substrat : elle diminue ainsi le temps de vie du BaP adsorbé sur des particules d'acide azélaïque, mais provoque l'effet inverse quand il s'agit de particules carbonées. Ceci peut s'expliquer par une plus ou moins

grande affinité de l’ozone pour la surface lorsqu’elle a capté des molécules d’eau (Kwamena *et al.*, 2004).

Tableau 45 : Temps de vie des HAP sous différentes conditions

Substrat	[O ₃] (ppb)	HAP						Référence
		CHR	BbF	BkF	BaP	BghiP	IP	
particules réelles urbaines	65	3 j	14 j	11 j	3 j	24 j	4 j	ce travail
particules minérales	25				3 h			Perraudin <i>et al.</i> , 2007a
particules carbonées	25				4,5 h			Perraudin <i>et al.</i> , 2007a
surface d’octanol	50				4 j			Kahan <i>et al.</i> , 2006
particules d’acide azélaïque	100				84 min ^a 28 min ^b			Kwamena <i>et al.</i> , 2004
particules carbonées	30				3 min ^a 12 min ^c 30 min ^d			Pöschl <i>et al.</i> , 2001
particules minérales	50				21 min			Alebić-Juretić <i>et al.</i> , 1990
plaques de silice fondue	200				4 min			Wu <i>et al.</i> , 1984

^a HR ~ 0% ; ^b HR ~ 72% ; ^c HR ~ 25% ; ^d HR ~ 75%.

Nos données expérimentales restent à prendre avec précaution du fait des incertitudes importantes liées aux faibles niveaux en HAP adsorbés sur les particules réelles. De plus, le modèle de Langmuir-Hinshelwood qui suppose une adsorption réversible de l’ozone et un équilibre des concentrations entre les phases gazeuse et particulaires de ses concentrations est remis en cause par Nguyen (2008) qui a observé avec son dispositif le caractère irréversible de l’adsorption d’ozone à la surface de suies.

2.6 Conclusion

L’objectif de cette partie a été d’étudier les artéfacts potentiels rencontrés lors du prélèvement par filtration bas-débit de HAP adsorbés sur des particules réelles. Les influences de quatre facteurs sur les phénomènes de désorption et de réactivité de HAP ont été estimées en milieu contrôlé :

- influence de la température et de l’humidité relative sur la désorption des HAP ;
- influence de la concentration en NO₂ et O₃ sur la réactivité des HAP.

A la différence des études précédentes, ces phénomènes d’artéfact ont été étudiés en milieu contrôlé dans des conditions simulant un prélèvement de terrain. Ainsi les paramètres environnementaux ont pu être fixés à des valeurs proches de celles généralement rencontrées dans l’atmosphère, et maintenus constants durant toute la durée de l’exposition. De plus, la reproductibilité satisfaisante des expériences réalisées avec des lots différents (plus ou moins

chargés en HAP) montre qu'une matrice réelle d'aérosols urbains peut être utilisée comme substrat avec ce dispositif.

Les résultats principaux sont rappelés dans la conclusion générale ci-après.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La matière organique particulaire (MOP) reste globalement mal caractérisée : ainsi, selon les auteurs, seuls 10 à 40% de la fraction organique des particules atmosphériques sont connus, notamment à cause des difficultés analytiques rencontrées. De nombreuses études ont tout de même identifié plusieurs familles récurrentes dans les aérosols atmosphériques et nous avons fait le choix de nous focaliser sur les HAP et leurs dérivés nitrés et oxygénés – connus pour leur toxicité – et les acides carboxyliques – en raison de leur abondance dans la MOP identifiée à ce jour. L'objectif de ce travail était :

- d'une part le développement de méthodes analytiques en vue de l'identification et de la quantification de ces espèces présentes dans les particules fines de l'atmosphère ;
- et d'autre part l'étude du vieillissement des HAP lors d'un prélèvement par filtration en conditions contrôlées, les divergences d'interprétation actuelles pouvant provenir des méthodes de prélèvement utilisées qui sont soumises potentiellement à des artefacts d'adsorption, de volatilisation, ou de réactivité des particules avec les gaz environnants.

Développement de méthodes analytiques pour l'analyse de la MOP

Ce mémoire a présenté différents développements analytiques mis au point au cours de cette thèse, permettant la quantification simultanée de quatre familles de composés organiques présents dans les particules fines de l'atmosphère.

Deux techniques analytiques ont été utilisées : l'HPLC/UV/Fluorimétrie pour les HAP et la LC/MS pour les dérivés nitrés et oxygénés des HAP et les acides carboxyliques. L'optimisation de chaque étape du processus analytique a été faite de manière à minimiser les seuils de détection et à évaluer les pertes possibles des rendements obtenus. La validation de ces méthodes a mis en évidence une précision analytique des mesures, des domaines de linéarité et des limites de détection suffisamment satisfaisants pour des mesures quantitatives de ces espèces dans la MOP. Ces méthodes apparaissent de plus comme assez sélectives pour analyser directement les extraits atmosphériques ; ainsi, contrairement à la plupart des études antérieures, le traitement de l'échantillon n'a pas nécessité d'étapes de dérivation ni de purification.

La réduction des temps d'analyse offerte par l'UPLC a également représenté un avantage important par rapport à la LC conventionnelle et à la GC. Les éventuels effets de matrice et de

compétition à l'ionisation ont été étudiés à la fois sur des mélanges de référence et sur des échantillons réels, et ne concernaient qu'une faible part des analytes étudiés. L'utilisation de la LC/MS a représenté un atout pour l'analyse d'échantillons complexes avec des composés présents à de faibles concentrations.

De plus, le gain de temps ainsi que l'économie de solvant ont été accentués par l'utilisation d'un système d'extraction automatisé (ASE) apportant de bons rendements de récupération. Nous avons montré qu'une démarche basée sur l'utilisation des plans d'expériences était un outil utile à l'optimisation des différents paramètres de l'ASE et ainsi obtenir les meilleurs rendements d'extraction : dans un premier temps, l'utilisation des plans factoriels fractionnaires a permis de classer les paramètres par ordre d'importance en réalisant un minimum d'expériences, et l'utilisation d'outils statistiques appropriés, comme l'analyse de la variance, nous a renseignés sur le degré de confiance à apporter aux résultats ; dans un second temps, seuls les paramètres influents ont été investigués grâce aux plans pour surface de réponse qui ont permis de modéliser les phénomènes étudiés.

La variabilité des mesures et les pertes de composés ont été estimées. Elles prennent en compte l'extraction des filtres collectés, la concentration de l'extrait et la conservation des échantillons avant extraction.

Un nombre conséquent d'échantillons d'origines diverses (particules NIST, suies de kérosène simulé, particules prélevées sur le site de Douai) ont enfin été analysés pour valider les protocoles développés. Les résultats obtenus sur les matériaux de référence montrent que les méthodes analytiques proposées fournissent des résultats globalement cohérents avec les données déjà présentes dans la littérature.

Par ailleurs, même si le nombre d'échantillons étudiés reste trop limité pour pouvoir tirer de réelles conclusions sur le comportement et le devenir dans l'air ambiant des composés étudiés, ces travaux proposent une première caractérisation chimique des aérosols organiques sur le site de Douai, typique d'un site urbain de fond :

- la forte variation saisonnière des concentrations en HAP a pu être mise en évidence, et une première hypothèse sur la source prépondérante (les émissions automobiles) a pu être émise. Le benzo[a]pyrène apparaît par ailleurs fortement corrélé aux concentrations totales en HAP particulières, soulignant la pertinence du suivi de cette espèce comme représentative de la famille des HAP ;

- des échantillons de dérivés nitrés et oxygénés des HAP prélevés antérieurement à ce travail à l'aide d'un préleveur à haut débit ont également présenté une saisonnalité marquée. Ces travaux complètent les données disponibles sur cette famille de composés organiques encore largement sous-documentée dans la littérature malgré sa toxicité ;
- la présence d'acides monocarboxyliques dans les particules a montré une origine biogénique, avec une composante liée aux émissions véhiculaires représentées par l'acide benzoïque ;
- enfin les acides dicarboxyliques mesurés sur le site de Douai témoignent là encore de l'importance de la source automobile et d'un aérosol probablement plus âgé en été qui a pu subir une oxydation photochimique.

La stratégie de développement analytique mise en place dans le cadre de cette thèse peut être appliquée à d'autres familles chimiques d'intérêt pour l'étude de la MOP, comme par exemple les acides alcénoïques précurseurs des acides alcanœïques étudiés, ou des molécules indicatrices de la combustion du bois. Ces travaux offrent par ailleurs une première estimation, certes importante mais largement incomplète, de la composition chimique des aérosols organiques sur un site urbain de fond. Les concentrations mesurées sur le terrain donnent une idée des concentrations potentiellement mesurables sur des sites où des sources additionnelles pourraient contribuer aux concentrations particulières, et donc de la pertinence des méthodes de prélèvement et d'analyse envisagées ici. Ce travail doit en effet se poursuivre au cours d'une prochaine thèse par des campagnes de terrain sur le site de Dunkerque, représentatif de nombreuses zones portuaires fortement peuplées et industrialisées.

Etude du vieillissement des HAP lors d'un prélèvement par filtration

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons étudié les artéfacts négatifs – désorption et réactivité avec NO_2 et O_3 – de HAP adsorbés sur des particules réelles, qui sont susceptibles de se produire lors d'un prélèvement à bas débit par filtration à l'aide d'un dispositif de vieillissement développé au laboratoire. Celui-ci, composé d'une cartouche de prélèvement par filtration identique à celles utilisées sur le terrain, permet de contrôler effectivement la température, l'humidité relative et la concentration en polluant(s) du flux gazeux.

Nous avons pu mettre en évidence l'influence de la température et de l'humidité relative sur la désorption de HAP avec des effets différents selon la volatilité des HAP étudiés. Dans les conditions de température (10 – 40°C) et d'humidité relative (< 5% – 70%) utilisées dans ces travaux, les HAP non volatils ne subissent aucune perte contrairement aux HAP plus volatils pour lesquels les pertes sont variables et d'autant plus favorisées que ces deux paramètres prennent des valeurs élevées. Un effet de plateau a été mis en évidence, semblant indiquer que seule une fraction des HAP, présents en surface des particules, subit la désorption.

Concernant la réactivité des HAP particuliers avec le dioxyde d'azote, les pertes sont négligeables pour la concentration étudiée (50 ppb). Au contraire des pertes significatives ont été mesurées avec l'ozone dès 30 ppb pour les HAP les plus réactifs, et cette réactivité a été investiguée plus en détail sur une gamme de concentrations plus large (65-470 ppb). Les constantes de vitesse de pseudo-1^{er} ordre, calculées d'après le modèle de Langmuir-Rideal, suivent le modèle de Langmuir-Hinshelwood impliquant l'adsorption de l'ozone gazeux à la surface de la particule suivie par sa réaction avec le HAP adsorbé et excluant le mécanisme de réaction bimoléculaire direct. Les temps de vie de six HAP particuliers en condition de prélèvement par filtration ont été déterminés : ils peuvent atteindre plusieurs heures et sont beaucoup plus longs que ceux obtenus sur des particules modèles.

En complément de ces premiers résultats obtenus avec le dispositif de vieillissement mis en place au cours de cette thèse, l'étude de la réactivité des HAP avec l'ozone pourrait être complétée, notamment en présence de NO₂ ; Schauer et al. (2003) ont en effet observé lors d'expériences réalisées en réacteur à écoulement que la présence de NO₂ seule n'avait pas d'effet significatif, mais qu'elle accélérât la dégradation de BaP adsorbé sur des suies simultanément exposées à l'ozone par rapport aux expériences avec ozone seul. Il serait intéressant de reproduire cette expérience avec un système très différent et des matrices réelles.

Le présent travail n'a par ailleurs investigué que les artéfacts négatifs, susceptibles d'entraîner une sous-estimation des concentrations atmosphériques. L'artéfact d'adsorption des HAP gazeux sur le filtre, dont la conséquence serait une surestimation des concentrations particulières, pourrait être également étudié en ajoutant dans le flux d'air zéro un générateur de HAP gazeux.

Pour tester l'influence de différents substrats dans notre dispositif, des essais complémentaires peuvent également être envisagés mettant en œuvre soit des particules prélevées sur d'autres sites (le site de Dunkerque pourrait par exemple fournir des aérosols avec des composantes urbaine,

industrielle et marine, dont le vieillissement pourrait être comparé à celui observé avec les aérosols urbains prélevés à Douai), soit des particules générées artificiellement avec un générateur d'aérosols et qui seraient déposées sur le filtre avant de subir le processus de vieillissement contrôlé.

Enfin, seule la famille des HAP a fait l'objet de cette étude des artefacts de prélèvement. Pour autant, tous les composés présents en phase particulaire sont susceptibles d'y être sensibles. Un autre développement intéressant de ce travail serait donc d'appliquer la méthode d'étude mise au point ici pour les autres composés auxquels nous nous sommes intéressés tels que les acides carboxyliques étudiés, qui, s'ils seront vraisemblablement peu sensibles à la présence d'ozone puisque ne présentant pour la plupart pas d'insaturations, vont voir leur pression de vapeur influencée par la température et pourront également être plus ou moins sensibles à la teneur en vapeur d'eau dans laquelle certains sont solubles.

Ce travail de thèse a fait l'objet d'articles publiés dans des revues scientifiques à comité de lecture ainsi que de présentations sous forme de conférences et de posters dans le cadre de congrès nationaux et internationaux (Annexe 28). Au moment de l'impression de cette thèse, 1 article a été publié, 1 a été soumis et 4 sont en cours d'écriture ; 3 communications orales et 2 posters ont été présentés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abas, M.R., Rahman, N.A., Omar, N.Y.M.J., Maah, M.J., Samah, A.A., Oros, D.R., Otto, A., Simoneit, B.R.T., 2004 : Organic composition of aerosol particulate matter during a haze episode in Kuala Lumpur, Malaysia. *Atmospheric Environment*, **38**, 4223-4241.

Aghnatiou, C., 2008 : Etudes d'interactions entre le dioxyde d'azote et des particules minérales d'intérêt atmosphérique. *Thèse*, Université des Sciences et Technologie de Lille.

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.

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.

Alebić-Juretić, A., Cvitaš, T., Klasinc, L., 1990 : Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier. *Environmental Science and Technology*, **24**, 62-66.

Alexandrou, N., Smith, M., Park, R., Lumb, K., Brice, K., 2001 : The extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate matter samples by accelerated solvent extraction (ASE). *International Journal of Environment Analytical Chemistry*, **81**, 257-280.

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

Alves, C., Pio, C., Duarte, A., 1999 : The organic composition of air particulate matter from rural and urban Portuguese areas. *Physics and Chemistry of the Earth*, **24**, 705-709.

Alves, C., Pio, C., Duarte, A., 2001 : Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment*, **35**, 5485-5496.

Anderson, H.R., 2009 : Air pollution and mortality: A history. *Atmospheric Environment*, **43**, 142-152.

Antilla, P., Hyotylainen, T., Heikkilä, A., Jussila, M., Finell, J., Kulmala, M., Riekkola, M.L. 2005 : Determination of organic acids in aerosol particles from a coniferous forest by liquid chromatography – mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, **28**, 337-346.

Arey, J., Zielinska, B., Winer, A.M., 1988 : Formation of nitroarenes during ambient high-volume sampling. *Environmental Science and Technology*, **22**, 457-462.

Arhami, M., Kuhn, T., Fine, P.M., Delfino, R.J., Sioutas, C., 2006 : Effects of sampling artefacts and operating parameters on the performance of a semicontinuous particulate elemental carbon/organic carbon monitor. *Environmental Science and Technology*, **40**, 945-954.

Aymoz, G., Jaffrezo, J.-L., Chapuis, D., Cozic, J., Maenhaut, W., 2007 : Seasonal variation of PM₁₀ main constituents in two valleys of the French Alps. I: EC/OC fractions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **7**, 661-675.

Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N., Perry, R., 1991a : A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air, and Soil Pollution*, **60**, 279-300.

Baek, S.O., Goldstone, M.E., Kirk, P.W.W., Lester, J.N., Perry, R., 1991b : Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. *Chemosphere*, **22**, 503-520.

Baek, S.O., Goldstone, M.E., Kirk, P.W.W., Lester, J.N., Perry, R., 1992 : Concentrations of particulate and gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in London air following a reduction in the lead content of petrol in the United Kingdom. *The Science of the Total Environment*, **111**, 169-199.

Bamford, H.A., 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.

Bamford, H.A., Bezabeh, D.Z., Schantz, M.M., Wise, S.A., Baker, J.E., 2003 : Determination and comparison of nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons measured in air and diesel particulate reference materials. *Chemosphere*, **50**, 575-587.

Barreto, R.P., Albuquerque, F.C., Netto, A.D.P., 2007 : Optimization of an improved analytical method for the determination of 1-nitropyrene in milligram diesel soot samples by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1163**, 219-227.

Baugros, J.-P., Cren-Olivé, C., Giroud, B., Gauvrit, J.-Y., Lantéri, P., Grenier-Loustalot, M.-F., 2009 : Optimisation of pressurised liquid extraction by experimental design for quantification of pesticides and alkyl phenols in sludge, suspended materials and atmospheric fallout by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1216**, 4941-4949.

Berico, M., Luciani, A., Formignani, M., 1997 : Atmospheric aerosol in an urban area—measurements of TSP and PM10 standards and pulmonary deposition assessments. *Atmospheric Environment*, **31**, 3659-3665.

Berset, J.D., Ejem, M., Holzer, R., Lischer, P., 1999 : Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples. *Analytica Chimica Acta*, **383**, 263-275.

Bi, X., Sheng, G., Peng, P., Chen, Y., Fu, J., 2005 : Size distribution of *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, **39**, 477-487.

Blando, J.D., Turpin, B.J., 2000 : Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility. *Atmospheric Environment*, **34**, 1623-1632.

Bonfanti, L., Careri, M., Mangia, A., Manini, P., Maspero, M., 1996 : Simultaneous identification of different classes of hydrocarbons and determination of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons by means of particle beam liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **728**, 359-369.

Borrás, E., Tortajada-Genaro, L.A., 2007 : Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **583**, 266-276.

Braude, E.A., Nachod, F.C., 1955 : Determination of organic structures by physical methods. *Academic Press*, New York.

Brorström, E., Grennfelt, P., 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*, **17**, 601-605.

Bruno, P., Caselli, M., de Gennaro, G., Tutino, M., 2007 : Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter collected with low volume samplers. *Talanta*, **72**, 1357-1361.

Caricchia, A.M., Chiavarini, S., Pezza, M., 1999 : Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*, **33**, 3731-3738.

Cecinato, A., Marino, F., Di Filippo, P., Lepore, L., 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**, 255-264.

Chebbi, A., Carlier, P., 1996 : Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review. *Atmospheric Environment*, **30**, 4233-4249.

Cheng, Y., Li, S.-M., 2005 : Nonderivatization analytical method of fatty acids and *cis*-pinonic acid and its application in ambient PM_{2.5} aerosols in the greater Vancouver area in Canada. *Environmental Science and Technology*. **39**, 2239-2246.

Chiu, C., Miles, W., 1996 : An improved method for nitro-PAH analysis. *Polycyclic Aromatic Compounds*, **9**, 307-314.

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., Froines, J.R., 2004 : Determination of four quinines in diesel exhaust particles, SRM 1649a, and atmospheric PM_{2.5}. *Aerosol Science and Technology*, **38**, 68-81.

Chow, J.C., Watson, J.G., Lu, Z., Lowenthal, D.H., Frazier, C.A., Solomon, P.A., Thuillier, R.H., Magliano, K., 1996 : Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX. *Atmospheric Environment*, **30**, 2079-2112

Cignoli, F., Zizak, G., Benecchi, S., Tencalla, D. Atlas of fluorescence spectra of aromatic hydrocarbons, *Istituto per la Tecnologia dei Materiali e dei Processi Energetici*, Milan, Italie, vol.1.
[consultable en ligne : <http://www.tempe.mi.cnr.it/zizak/atlas/cld-atlas-eng.htm>]

CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique), 2001 : Inventaire des émissions de particules primaires, *Rapport d'étude*, Paris.

CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique), 2009 : Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France – séries sectorielles et analyses étendues, *Rapport d'inventaire national*, Paris.

Coscollà, C., Yusà, V., Martí, P., Pastor, A., 2008 : Analysis of currently used pesticides in fine airborne particulate matter (PM_{2.5}) by pressurized liquid extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1200**, 100-107.

Coutant, R.W., Brown, L., Chuang, J.C., Riggin, R.M., Lewis, R.G., 1988 : Phase distribution and artifact formation in ambient air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, **22**, 403-409.

Crimmins, B.S., Baker, J.E., 2006 : Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter. *Atmospheric Environment*, **40**, 6764-6779.

Del Rosaria Sienna, M., Rosazza, N.G., Préndez, M., 2005 : Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmospheric Research*, **75**, 267-281.

Del Rosaria Sienna, M., 2006 : Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter. *Atmospheric Environment*, **40**, 2374-2384.

Del Rosaria Sienna, M., Rosazza, N.G., 2006 : Occurrence of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in urban particulate matter PM10. *Atmospheric Research*, **81**, 265-276.

Delhomme, O., Millet, M., Herckes, P., 2008 : Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosol samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*, **74**, 703-710.

Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Pezoa, L. A., Riveros, M.L., Flores, A.A., 2000 : Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization. *Atmospheric Environment*, **34**, 1167-1179.

Dimashki, M., Harrad, S., Harrison, R.M., 2000a : Concentrations and phase distribution of nitro-PAH in the Queensway road tunnel in Birmingham, United Kingdom. *Polycyclic Aromatic Compounds*, **20**, 205-223.

Dimashki, M., Harrad, S., Harrison, R.M., 2000b : Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. *Atmospheric Environment*, **34**, 2459-2469.

Dimashki, M., Lim, L.H., Harrison, R.M., Harrad, S., 2001 : Temporal trends, temperature dependence, and relative reactivity of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, **35**, 2264-2267.

Ding, X., Wang, X.-M., Xie, Z.-Q., Xiang, C.-H., Mai, B.-X., Sun, L.-G., Zheng, M., Sheng, G.-Y., Fu, J.-M., Pöschl, U., 2007 : Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons observed over the North Pacific Ocean and the Arctic area: spatial distribution and source identification. *Atmospheric Environment*, **41**, 2061-2072.

Directive 96/61/CE du Conseil du 24 septembre 1996 relative à la « prévention et à la réduction intégrées de la pollution », Journal Officiel des Communautés Européennes L257 du 10 octobre 1996, p. 26-40.

Directive 1999/30/CE du Conseil du 22 avril 1999 relative à la « fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant », Journal Officiel des Communautés Européennes L163 du 29 juin 1999, p.41-60.

Directive 2004/107/CE du Parlement européen et du Conseil du 15 décembre 2004 relative à « l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant », Journal Officiel de l'Union Européenne L23 du 26 janvier 2005, p.3-16.

Directive 2008/50/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 mai 2008 relative à la « qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe », Journal Officiel de l'Union Européenne L152 du 11 juin 2008, p.1-44.

Dionex, ASE 200 Accelerated Solvent Extractor Brochure. <http://www.dionex.com>

Durant, J.L., Busby Jr., W.F., Lafleur, A.L., Penman, B.W., 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.

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

Dutton, S.J., Schauer, J.J., Vedal, S., Hannigan, M.P., 2009 : PM_{2.5} characterization for time series studies: organic molecular marker speciation methods and observations from daily measurements in Denver. *Atmospheric Environment*, **43**, 2018-2030.

Eatough, D.J., Wadsworth, A., Eatough, D.A., Crawford, J.W., Hansen, L.D., Lewis, E.A., 1993 : A multiple system, multi-channel diffusion denuder sampling for the determination of fine-particulate organic material in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, **27A**, 1213-1219.

Eiguren-Fernandez, A., Miguel, A.H., 2003 : Determination of semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in SRM 1649a and PM_{2.5} samples by HPLC-fluorescence. *Polycyclic Aromatic Compounds*, **23**, 193-205.

Eliason, T.L., Gilman, J.B., Vaida, V., 2004 : Oxidation of organic films relevant to atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment*, **38**, 1367-1378.

Ellison, G.B., Tuck, A.F., Vaida, V., 1999: Atmospheric processing of organic aerosols. *Journal of Geophysical Research*, **104**, 11,633-11,641.

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

Esteve, W., Budzinski, H., Villenave, E., 2004 : Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO₂ 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., Villenave, E., 2006 : Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ 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.

Fan, X., Brook, J.R., Mabury, S.A., 2004 : Measurement of organic and elemental carbon associated with PM_{2.5} during Pacific 2001 study using an integrated organic gas and particle sampler. *Atmospheric Environment*, **38**, 5801-5810.

Fan, Z., Chen, D., Birla, P., Kamens, R.M., 1995 : Modeling of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon formation and decay in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, **29**, 1171-1181.

Fang, G.-C., Wu, Y.-S., Chen, J.-C., Chang, C.-N., Ho, T.-T., 2006 : Characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and source identification for fine and coarse particulates at Taichung Harbor near Taiwan Strait during 2004-2005. *Science of the Total Environment*, **366**, 729-738.

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

Fernandez, P., Bayona, J.M., 1992 : Use of off-line gel permeation chromatography---normal-phase liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic compounds in environmental samples and standard reference materials (air particulate matter and marine sediment). *Journal of Chromatography A*, **625**, 141-149.

Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2001 : Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the southern United States. *Environmental Science and Technology*, **36**, 1442-1451.

Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002 : Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the northeastern United States. *Environmental Science and Technology*, **35**, 2665-2675.

Fine, P.M., Chakrabarti, B., Krudysz, M., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2004 : Diurnal variations of individual organic compound constituents of ultrafine and accumulation mode particulate matter in the Los Angeles Basin. *Environmental Science and Technology*, **38**, 1296-1304.

Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr., J.N., 1986 : Atmospheric Chemistry: Fundamental and Experimental Techniques. *Wiley-Interscience*, 1097.

Fraser, M.P., Yue, Z.W., Tropp, R.J., Kohl, S.D., Chow, J.C., 2002 : Molecular composition of organic fine particulate matter in Houston, TX. *Atmospheric Environment*, **36**, 5751-5758.

Freeman, D.J., Cattell, F.C.R., 1990 : Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, **24**, 1581-1585.

GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat), 2001 : Bilan 2001 des changements climatiques : les éléments scientifiques. *Rapport du Groupe de travail I du GIEC*.

Glasius, M., Duane, M., Larsen, B.R., 1999 : Determination of polar terpene oxidation products in aerosols by liquid chromatography – ion trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **833**, 121-135.

Godoi, A.F.L., Ravindra, K., Godoi, R.H.M., Andrade, S.J., Santiago-Silva, M., Van Vaeck, L., Van Grieken, R., 2004 : Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. *Journal of Chromatography A*, **1027**, 49-53.

Gogou, A., Stratigakis, N., Kanakidou, M., Stephanou, E., 1996 : Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components, source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry*, **25**, 79-96.

Goriaux, M., 2006 : Etude des artéfacts de prélèvement et de la distribution gaz-particules des HAP. *Thèse*, Université de Provence Aix-Marseille.

- Goupy, J., Creighton, L.**, 2006 (3^{ème} édition) : Introduction aux plans d'expériences. Dunod, Paris.
- Grosjean, D., Fung, K., Harrison, J.**, 1983 : Interactions of polycyclic aromatic hydrocarbons with atmospheric pollutants. *Environmental Science and Technology*, **17**, 673-679.
- Gross, S., Bertram, A.K.**, 2008 : Reactive uptake of NO₃, N₂O₅, NO₂, HNO₃, and O₃ on three types of polycyclic aromatic hydrocarbon surfaces. *Journal of Physical Chemistry A*, **112**, 3104-3113.
- Guilloteau, A., Nguyen, M.L., Bedjanian, Y., Le Bras, G.**, 2008 : Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot surface: pyrene and fluoranthene. *Journal of Physical Chemistry A*, **112**, 10552-10559.
- Gundel, L.A., Lee, V.C., Mahanama, K.R.R., Stevens, R.K., Daisey, J.M.**, 1995 : Direct determination of the phase distributions of semi-volatile polycyclic aromatic hydrocarbons using annular denuders. *Atmospheric Environment*, **29**, 1719-1733.
- Guo, H., Lee, S.C., Ho, K.F., Wang, X.M., Zou, S.C.**, 2003a : Particle-associated polycyclic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, **37**, 5307-5317.
- Guo, Z.G., Sheng, L.F., Feng, J.L., Fang, M.**, 2003b : Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China. *Atmospheric Environment*, **37**, 1825-1834.
- Hailwood, M., King, D., Leotz-Garzianda, E., Maynard, R., Menichini, E., Moorcroft, S., Pacyna, J., Perz Ballesta, P., Schneider, J., Westerholm, R., Wichmann-Fiebig, M., Woodfield, M., Van Bree, L., Conolly, C.**, 2001 : Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), Position paper. Publication officielle du groupe de travail sur les HAP pour l'Union Européenne.
- Harrad, S., Hassoun, S., Romero, M.S.C., Harrison, R.M.**, 2003 : Characterisation and source attribution of the semi-volatile organic content of atmospheric particles and associated vapour phase in Birmingham, UK. *Atmospheric Environment*, **37**, 4985-4991.
- Hart, K.M., Pankow, J.F.**, 1990 : Comparison of n-alkane and PAH concentrations collected on quartz fiber and Teflon membrane filters in an urban environment. *Journal of Aerosol Science*, **21**, S377-S380.
- Hart, K.M., Pankow, J.F.**, 1994 : High-volume air sampler for particle and gas sampling. 2. Use of backup filters to correct for the adsorption of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons to the front filter. *Environmental Science and Technology*, **28**, 655-661.

Hatakeyama, S., Tanonaka, T., Weng, J., Bandow, H., Takagi, H., Akimoto, H., 1985 : Ozone-cyclohexene reaction in air: quantitative analysis of particulate products and the reaction mechanism, *Environmental Science and Technology*, **19**, 935-942.

Hatakeyama, S., Ohno, M., Weng, J., Takagi, H., Akimoto, H., 1987 : Mechanism for the formation of gaseous and particulate products from ozone-cycloalkene reactions in air, *Environmental Science and Technology*, **21**, 52-57.

Hawthorne, S.B., Grabanski, C.B., Martin, E., Miller, D.J., 2000 : Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix. *Journal of Chromatography A*, **892**, 421-433.

Haywood, J. M., Shine, K.P., 1995 : The effect of anthropogenic sulfate and soot aerosol on the clear sky planetary radiation budget, *Geophysical Research Letters*, **22**, 603-606.

He, L.Y., Hu, M., Huang, X.F., Zhang, Y.H., Tang, X.Y., 2006 : Seasonal pollution characteristics of organic compounds in atmospheric fine particles in Beijing. *Science of the Total Environment*, **359**, 167-176.

Helmig, D., Arey, J., Atkinson, R., Harger, W.P., McElroy, P.A., 1992 : Products of the OH radical-initiated gas-phase reaction of fluorene in the presence of NO_x. *Atmospheric Environment Part A. General Topics*, **26**, 1735-1745.

Helmig, D., 1997 : Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases. *Atmospheric Environment*, **31**, 3635-3651.

Hildemann, L., Markowski, G.R., Cass, G.R., 1991 : Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. *Environmental Science and Technology*, **25**, 744-759.

Hien, T.T., Thanh, L.T., Kameda, T., Takenaka, N., 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**, 7715-7725.

Ho, K.F., Lee, S.C., Cao, J.J., Kawamura, K., Watanabe, T., Cheng, Y., Chow, J.C., 2006 : Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban roadside area of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, **40**, 3030-3040.

Ho, K.F., Cao, J.J., Lee, S.C., Kawamura, K., Zhang, R.J., Chow, J.C., Watson, J.G., 2007 : Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban atmosphere of China. *Journal of Geophysical Research*, **112**, D22S27.

Hsieh, L.-Y., Kuo, S.-C., Chen, C.-L., Tsai, Y.I., 2007 : Origin of low-molecular-weight dicarboxylic acids and their concentration and size distribution variation in suburban aerosol. *Atmospheric Environment*, **41**, 6648-6661.

Huang, X.-F., Hu, M., He, L.-Y., Tang, X.-Y., 2005 : Chemical characterization of water-soluble organic acids in PM_{2.5} in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, **39**, 2819-2827.

Huang, X.-F., He, L.-Y., Hu, M., Zhang, Y.-H., 2006 : Annual variation of particulate organic compounds in PM_{2.5} in the urban atmosphere of Beijing. *Atmospheric Environment*, **40**, 2449-2458.

Jacobson, M.C., Hanson, H., Noone, K.J., Charlson, R.J., 2000 : Organic atmospheric aerosols : Review and state of the science. *Reviews of Geophysics*, **38**, 267-294.

Jinhui, X., Lee, F.S.C., 2001 : Analysis of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*, **42**, 245-250.

Kahan, T.F., Kwamena, N.-O.A., Donaldson, D.J., 2006 : Heterogeneous ozonation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons on organic films. *Atmospheric Environment*, **40**, 3448-3459.

Käkölä, J., Alén, R., Pakkanen, H., Matilainen, R., Lahti, K., 2007 : Quantitative determination of the main aliphatic carboxylic acids in wood kraft black liquors by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of chromatography. A*, **1139**, 263-270.

Kalberer, M., Sax, M., Samburova, V., 2006 : Molecular size evolution of oligomers in organic aerosols collected in urban atmospheres and generated in a smog chamber. *Environmental Science and Technology*, **40**, 5917-5922.

Kameda, T., Goto, T., Toriba, A., Tang, N., Hayakawa, K., 2009 : Determination of airborne particle-associated benz[*a*]anthracene-7,12-quinone using high-performance liquid chromatography with in-line reduction and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, **1216**, 6758-6761.

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

Kamens, R.M., Guo, Z., Fulcher, J.N., Bell, D.A., 1988 : Influence of humidity, sunlight, and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environmental Science and Technology*, **22**, 103-108.

Kamens, M.K., Guo, J., Guo, Z., McDow, S.R., 1990 : Polynuclear aromatic hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N₂O₅ on atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, **24A**, 1161-1173.

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., Wilson, J., 2005 : Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **5**, 1053-1123.

Karancsi, T., Slégel, P., 1999 : Reliable molecular mass determination of aromatic nitro compounds: elimination of gas-phase reduction occurring during atmospheric pressure chemical ionization. *Journal of Mass Spectrometry*, **34**, 975-977.

Karthikeyan, S., Balasubramanian, R., See, S.W., 2006 : Optimization and validation of a low temperature microwave-assisted extraction method for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter. *Talanta*, **69**, 79-86.

Kavouras, I.G., Lawrence, J., Koutrakis, P., Stephanou, E.G., Oyola, P., 1999 : Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artefacts. *Atmospheric Environment*, **33**, 4977-4986.

Kavouras, I.G., Koutrakis, P., Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E.G., Von Baer, D., Oyol, P., 2001 : Source apportionment of urban particulate aliphatic and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environmental Science and Technology*, **35**, 2288-2294

Kawamura, K., Gagosian, R.B., 1987 : Implications of ω-oxocarboxylic acids in the remote marine atmosphere for photo-oxidation of unsaturated fatty acids. *Nature*, **325**, 330-332.

Kawamura, K., Kaplan, I.R., 1987 : Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air. *Environmental Science and Technology*, **87**, 105-110.

Kawamura, K., Ikushima, K., 1993 : Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere, *Environmental Science and Technology*, **27**, 2227-2235.

Kawamura, K., Kasukabe, H., Barrie, L.A., 1996a : Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: one year of observations. *Atmospheric Environment*, **30**, 1709-1722.

Kawamura, K., Seméré, R., Imai, Y., Fujii, Y., Hayashi, M., 1996b : Water soluble dicarboxylic acids and related compounds in Antarctic aerosols. *Journal of Geophysical Research*, **101**, 18,721–18,728.

Kawamura, K., Sakaguchi, F., 1999 : Molecular distribution of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics. *Journal of Geophysical Research*, **104**, 3501-3509.

Kawamura, K., Yasui, O., 2005 : Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere. *Atmospheric Environment*, **39**, 1945-1960.

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

Kerminen, V.-M., Teinilä, K., Hillamo, R., Mäkelä, T., 1999 : Size-segregated chemistry of particulate dicarboxylic acids in the Arctic atmosphere. *Atmospheric Environment*, **33**, 2089-2100.

Kerminen, V.-M., Ojanen, C., Pakkanen, T., Hillamo, R., Aurela, M., Merilainen, J., 2000 : Low-molecular-weight dicarboxylic acid in an urban and rural atmosphere. *Journal of Aerosol Science*, **31**, 349-362.

Kerminen, V.-M., 2001 : Relative roles of secondary sulfate and organics in atmospheric cloud condensation nuclei production. *Journal of Geophysical Research*, **106**, 17,321-17,333.

Kim, B.M., Cassmassi, J., Hogo, H., Zeldin, M.D., 2001 : Positive organic carbon artefacts on filter medium during PM_{2.5} sampling in the south coast air Basin. *Aerosol Science and Technology*, **34**, 35-41.

Kim, D., Kumfer, B.M., Anastasio, C., Kennedy, I.M., Young, T.M., 2009 : Environmental aging of polycyclic aromatic hydrocarbons on soot and its effect on source identification. *Chemosphere*, **76**, 1075-1081.

Kirchstetter, T.W., Corrigan, C.E., Novakov, T., 2001 : Laboratory and field investigation of the adsorption of gaseous organic compounds onto quartz filters. *Atmospheric Environment*, **35**, 1663-1671.

Kiss, G., Varga-Puchony, Z., Rohrbacher, G., Hlavay, J., 1998 : Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric aerosol particles of different sizes. *Atmospheric Research*, **46**, 253-261.

Kiss, G., Tombácz, E., Varga, B., Alsberg, T., Persson, L., 2003 : Estimation of the average molecular weight of humic-like substances isolated from fine atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment*, **37**, 3783-3794.

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

Kwamena, N.-O.A., Thornton, J.A., Abbatt, J.P.D., 2004 : Kinetics of surface-bound benzo[a]pyrene and ozone on solid organic and salt aerosols. *Journal of Physical Chemistry A*, **108**, 11626-11634.

Kwamena, N.-O.A., Earp, M.E., Young, C.J., Abbatt, J.P.D., 2006 : Kinetic and product yield study of the heterogeneous gas-surface reaction of anthracene and ozone. *Journal of Physical Chemistry A*, **110**, 3638-3646.

Kwamena, N.-O.A., Abbatt, J.P.D., 2008 : Heterogeneous nitration reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons and *n*-hexane soot by exposure to NO₃/NO₂/N₂O₅. *Atmospheric Environment*, **42**, 8309-8314.

Ladji, R., Yassaa, N., Cecinato, A., Meklati, B.Y., 2007 : Seasonal variation of particulate organic compounds in atmospheric PM₁₀ in the biggest municipal waste landfill of Algeria. *Atmospheric Research*, **86**, 249-260.

Ladji, R., Yassaa, N., Balducci, C., Cecinato, A., Meklati, B.Y., 2009 : Annual variation of particulate organic compounds in PM₁₀ in the urban atmosphere of Algiers. *Atmospheric Research*, **92**, 258-269.

Lam, B., Diamond, M.L., Simpson, A.J., Makar, P.A., Truong, J., Hernandez-Martinez, N.A., 2005 : Chemical composition of surface films on glass windows and implications for atmospheric chemistry. *Atmospheric Environment*, **39**, 6578-6586.

Lane, D.A., Gundel, L., 1996 : Gas and particle sampling of airborne polycyclic aromatic compounds. *Polycyclic Aromatic Compounds*, **9**, 67-73.

Lee, R.G.M., Hung, H., Mackay, D., Jones, K.C., 1998 : Measurement and modeling of the diurnal cycling of atmospheric PCBs and PAHs. *Environmental Science and Technology*, **32**, 2172-2179.

Lee, S.C., Zou, S.C., Chan, L.Y., 2001 : Direct ultrasonic agitation for rapid extraction of organic matter from airborne particulate. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **369**, 166-169.

Lelièvre, S., Bedjanian, Y., Laverdet, G., Le Bras, G., 2004 : Heterogeneous reaction of NO₂ with hydrocarbon flame soot. *Journal of Physical Chemistry A*, **108**, 10807-10817.

Leotz-Garziandia, E., 2000 : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'air ambiant (HAP). *Rapport LCSQA Convention 18/99*.

Leotz-Garziandia, E., Tatry, V., Carlier, P., 2000 : Sampling and analysis of organic compounds in diesel particulate matter. *Environmental Monitoring and Assessment*, **65**, 155-163.

Letzel, T., Rosenberg, E., Wissiack, R., Grasserbauer, M., Niessner, R., 1999 : Separation and identification of polar degradation products of benzo[a]pyrene with ozone by atmospheric pressure chemical ionisation-mass spectrometry after optimised column chromatographic clean-up. *Journal of Chromatography A*, **855**, 501-514.

Lewis, R.G., Fortune, C.R., Willis, R.D., Camann, D.E., Antley, J.T., 1999 : Distribution of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in house dust as a function of particle size. *Environmental Health Perspectives*, **107**, 721-726.

Li, H., Banner, C. D., Mason, G. G., Westerholm, R. N., Rafter, J. J., 1996 : Determination of polycyclic aromatic compounds and dioxin receptor ligands present in diesel exhaust particulate extracts., *Atmospheric Environment*, **30**, 3537-3543.

Li, C. K., Kamens, R. M., 1993 : The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as sources signatures in receptor modelling. *Atmospheric Environment*, **27A**, 523-532.

Li, M., McDow, S.R., Tollerud, D.J., Mazurek, M.A., 2006 : Seasonal abundance of organic molecular markers in urban particulate matter from Philadelphia, PA. *Atmospheric Environment*, **40**, 2260-2273.

Li, Y.-C., Yu, J.Z., 2005 : Simultaneous determination of mono- and dicarboxylic acids, ω-oxo-carboxylic acids, midchain ketocarboxylic acids, and aldehydes in atmospheric aerosol samples. *Environmental Science and Technology*, **39**, 7616-7624.

Lim, M.C.H., Godwin, A.A., Morawska, L., 2005 : Characterization of elemental and polycyclic aromatic hydrocarbon compositions of urban air in Brisbane. *Atmospheric Environment*, **39**, 463-476.

Limbeck, A., Puxbaum, H., 1999 : Organic acids in continental background aerosols. *Atmospheric Environment*, **33**, 1847-1852.

Limbeck, A., Puxbaum, H., Otter, L., Scholes, M.C., 2001 : Semivolatile behavior of dicarboxylic acids and other polar organic species at a rural background site (Nylsvley, RSA). *Atmospheric Environment*, **35**, 1853-1862.

Limbeck, A., Kraxner, Y., Puxbaum, H., 2005 : Gas to particle distribution of low molecular weight dicarboxylic acids at two different sites in central Europe (Austria). *Aerosol Science*, **36**, 991-1005.

Lindskog, A., 1983 : Transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons during sampling. *Environmental Health Perspectives*, **47**, 81-84.

Lintelmann, J., Fisher, K., Matuschek, G., 2006 : Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter using high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1133**, 241-247.

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

Lundstedt, S., van Bavel, B., Haglund, P., Tysklind, M., Öberg, L., 2000 : Pressurised liquid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils. *Journal of Chromatography A*, **883**, 151-162.

Mader, B.T., Pankow, J.F., 2000 : Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 1. Partitioning of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons to Teflon membrane filters, *Atmospheric Environment*, **34**, 4879-4887.

Mader, B.T., Pankow, J.F., 2001a : Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 2. Partitioning of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans, and polycyclic aromatic hydrocarbons to quartz fiber filters. *Atmospheric Environment*, **35**, 1217-1223.

Mader, B.T., Pankow, J.F., 2001b : Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 3. An analysis of gas adsorption artefacts in measurements of atmospheric SOC and organic carbon (OC) when using Teflon membrane filters and quartz fiber filters. *Environmental Science & Technology*, **35**, 3422-3432.

Mader, B.T., Schauer, J.J., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., Yu, J.Z., Yang, H., Lim, H.-J., Turpin, B.J., Deminter, J.T., Heidemann, M.S., Bae, M.S., Quinn, P., Bates, T., Eatough, D.J., Huebert, B.J., Bertram, T., Howell, S., 2003 : Sampling methods used for the collection of particle-phase organic and elemental carbon during ACE-Asia. *Atmospheric Environment*, **37**, 1435-1449.

Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A., Stephanou, E.G., 2002 : Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmospheric Environment*, **36**, 4023-4035.

Marchand, N., Besombes, J.L., Chevron, N., Masclet, P., Aymoz, G., 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., Siskos, P.A., 2000 : Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens. *Chemosphere*, **40**, 533-537.

Matsunaga, S., Kawamura, K., Nakatsuka, T., Ohkouchi, N., 1999 : Preliminary study on laboratory photochemical formation of low molecular weight dicarboxylic acids from unsaturated fatty acid (oleic acid). *Researches in Organic Geochemistry*, **14**, 19-25.

McDow, S.R., Huntzicker, J.J., 1990 : Vapor adsorption artifact in the sampling of organic aerosol: face velocity effects. *Atmospheric Environment*, **24A**, 2563-2571.

Mcdow, S.R., Vartiainen, M., Sun, Q., Hong, Y., Yao, Y., Kamens, R.M., 1995 : Combustion aerosol water content and its effect on polycyclic aromatic hydrocarbon reactivity *Atmospheric Environment*, **29**, 791-797.

Miet, K., Le Menach, K., Flaud, P.-M., Budzinski, H., Villenave, E., 2009a : Heterogeneous reactivity of pyrene and 1-nitropyrene with NO₂: Kinetics, product yields and mechanism. *Atmospheric Environment*, **43**, 837-843.

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

Miguel, A.H., de Andrade, J.B., Hering, S.V., 1986 : Desorptivity versus chemical reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric aerosols collected on quartz fiber filters. *International Journal of Environment Analytical Chemistry*, **26**, 265-278.

Mochida, M., Kitamori, Y., Kawamura, K., Nojiri, Y., Suzuki, K., 2002 : Fatty acids in the marine atmosphere: Factors governing their concentrations and evaluation of organic films on sea-salt particles, *Journal of Geophysical Research*, **107**, D174325.

Mochida, M., Umemoto, N., Kawamura, K., Lim, H.-J., Turpin, B. J., 2007 : Bimodal size distributions of various organic acids and fatty acids in the marine atmosphere: Influence of anthropogenic aerosols, Asian dusts, and sea spray off the coast of East Asia, *Journal of Geophysical Research*, **112**, D15209.

Modey, W.K., Pang, Y., Eatough, N.L., Eatough, D.J., 2001 : Fine particulate (PM_{2.5}) composition in Atlanta, USA: Assessment of the particle concentrator-Brigham Young University organic sampling system, PC-BOSS, during the EPA supersite study. *Atmospheric Environment*, **35**, 6493-6502.

Morville, S., Scheyer, A., Mirabel, P., Millet, M., 2004 : Sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural atmospheres: spatial and geographical variations of concentrations. *Polycyclic Aromatic Compounds*, **24**, 617-634.

Nadal, M., Wargent, J.J., Jones, K.C., Paul, N.D., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2006 : Influence of UV-B radiation and temperature on photodegradation of PAHs: preliminary results. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **55**, 241-252.

Narukawa, M., Kawamura, K., Li, S.-M., Bottenheim, J.W., 2002 : Dicarboxylic acids in the Arctic aerosols and snowpacks collected during ALERT 2000. *Atmospheric Environment*, **36**, 2491-2499.

Nguyen M.L., 2008 : Etude de réactions d'hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés sur les suies avec les oxydants atmosphériques O₃, NO₂ et OH. *Thèse*, Université d'Orléans.

Nielsen, T., Jørgensen, H.E., Larsen, J.C., Poulsen, M., 1996 : City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effects. *Environmental Monitoring and Assessment*, **189/190**, 41-49.

Oda, J., Maeda, I., Mori, T., Yasuhara, A., Saito, Y., 1998 : The relative proportions of polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygenated derivatives in accumulated organic particulates as affected by air pollution sources. *Environmental Technology*, **19**, 961-976.

Oda, J., Nomura, S., Yasuhara, A., Shibamoto, T., 2001 : Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel. *Atmospheric Environment*, **35**, 4819-4827.

Offenberg, J.H., 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**, 1205-1220.

Ohura, T., Amagai, T., Fusaya, M., Matsushita, H., 2004 : Polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor environments and factors affecting their concentrations. *Environmental Science and Technology*, **38**, 77-83.

Oliveira, C., Pioa, C., Alves, C., Evtyugina, M., Santos, P., Goncalves, V., Nunes, T., Silvestre, A.J.D., Palmgren, F., Wählin, P., Harrad, S., 2007 : Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the North and South of Europe. *Atmospheric Environment*, **41**, 5555-5570.

Omar, N.Y.M.J., Mon, T.C., Rahman, N.A., Abas, M.R.B., 2006 : Distributions and health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric aerosols of Kuala Lumpur, Malaysia. *Science of the Total Environment*, **369**, 76-81.

OMS, 2006 : Lignes directrices OMS relatives à la qualité de l'air : particules, ozone, dioxyde d'azote et dioxyde de soufre - Mise à jour mondiale 2005 - Synthèse de l'évaluation des risques, *Rapport WHO/SDE/PHE/OEH/06.02*,
[consultable en ligne : http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_fre.pdf]

Oros, D.R., Simoneit, B.R.T., 2000 : Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel*, **79**, 515-536.

Oros, D.R., Simoneit, B.R.T., 2001a : Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry*, **16**, 1513-1544.

Oros, D.R., Simoneit, B.R.T., 2001b : Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 2. Deciduous trees. *Applied Geochemistry*, **16**, 1545-1565.

Oros, D.R., Abas, M.R.b., Omar, N.Y.M.J., Rahman, N.A., Simoneit, B.R.T., 2006 : Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses. *Applied Geochemistry*, **21**, 919-940.

Pandit, G.G., Srivastava, P.K., Sharma, S., Sahu, S.K., 2002 : Monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in aerosols using HPLC. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, **25**, 1271-1281.

Pankow, J. F., Bidleman, T. F., 1992 : Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure, I. Theory and Analysis of available data, *Atmospheric Environment*, **26A**, 1071-1080.

Pankow, J.F., Storey, J.M.E., Yamasaki, H., 1993 : Effects of relative humidity on gas/particle partitioning of semivolatile organic compounds to urban particulate matter. *Environmental Science and Technology*, **27**, 2220-2226.

Panther, B.C., Hooper, M.A., Tapper, N.J., 1999 : A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments. *Atmospheric Environment*, **33**, 4087-4099.

Park, S.S., Kim, Y.J., Kang, C.H., 2002 : Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, **36**, 2917-2924.

Park, S.S., Bae, M.-S., Schauer, J.J., Kim, Y.J., Cho, S.Y., Kim, S.J., 2006 : Molecular composition of PM_{2.5} organic aerosol measured at an urban site of Korea during the ACE-Asia campaign. *Atmospheric Environment*, **40**, 4182-4198.

Peltonen, K., Kuljukka, T., 1995 : Air sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, **710**, 93-108.

Penner, J.E., Hegg, D., Leaitch, R., 2001 : Unraveling the role of aerosols in climate change. *Environmental Science and Technology*, **35**, 332-340.

Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2005a : Kinetic study of the reactions of NO₂ with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles. *Atmospheric Environment*, **39**, 6557-6567.

Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2005b : 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., Villenave, E., 2007a : Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **56**, 57-82.

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

Peters, J., Seifert, B., 1980 : Losses of benzo[a]pyrene under the conditions of high-volume sampling. *Atmospheric Environment*, **14**, 117-119.

Pio, C.A., Alves, C.A., Duarte, A.C., 2001a : Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area. *Atmospheric Environment*, **35**, 1365-1375.

Pio, C.A., Alves, C.A., Duarte, A.C., 2001b : Organic components of aerosols in a forested area of central Greece. *Atmospheric Environment*, **35**, 389-401.

Pitts Jr., J.N., Paur, H.-R., Zielinska, B., Arey, J., Winer, A.M., Ramdahl, T., Mejia, V., 1986 : Factors influencing the reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on filters and ambient POM with ozone. *Chemosphere*, **15**, 675-685.

Pflieger, M., Goriaux, M., Temime-Roussel, B., Gligorovski, S., Monod, A., Wortham, H., 2009 : Validation of an experimental setup to study atmospheric heterogeneous ozonolysis of semi-volatile organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**, 2215-2225.

Pól, J., Hohnová, B., Jussila, M., Hyötyläinen, T., 2006 : Comprehensive two-dimensional liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry in the analysis of acidic compounds in atmospheric aerosols. *Journal of Chromatography A*, **1130**, 64-71.

Poor, N., Tremblay, R., Kay, H., Bhethanabotla, V., Swartz, E., Luther, M., Campbell, S., 2004 : Atmospheric concentrations and dry deposition rates of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for Tampa Bay, Florida, USA. *Atmospheric Environment*, **38**, 6005-6015.

Popp, P., Keil, P., Möder, M., Paschke, A., 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**, 203-211.

Pöschl, U., Letzel, T., Schauer, C., Niessner, R., 2001 : Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo[a]pyrene: O₃ and H₂O adsorption, benzo[a]pyrene degradation, and atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry A*, **105**, 4029-4041.

Pöschl, U., 2005 : Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 7520-7540.

Possanzini, M., Di Palo, V., Tagliacozzo, G., Cecinato, A., 2006 : Physico-chemical artefacts in atmospheric PAH denuder sampling. *Polycyclic Aromatic Compounds*, **26**, 185-195.

Poster, D., Kucklick, J.R., Schantz, M., Vander Pol, S., Leigh, S., Wise, S.A., 2007 : Development of a house dust Standard Reference Material for the determination of organic contaminants. *Environmental Science and Technology*, **41**, 2861-2867.

Pryčěk, J., Ciganek, M., Šimek, Z., 2004 : Development of an analytical method for polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives. *Journal of Chromatography A*, **1030**, 103-107.

Raj, A., Celnik, M., Shirley, R., Sander, M., Patterson, R., West, R., Kraft, M., 2009 : A statistical approach to develop a detailed soot growth model using PAH characteristics. *Combustion and Flame*, **156**, 896-913.

Raman, R.S., Hopke, P.K., 2006 : An ion chromatographic analysis of water-soluble, short-chain organic acids in ambient particulate matter. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **10**, 767-777.

Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., de Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., Bleux, N., Berghmans, P., Van Grieken, R., 2006 : Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*, **40**, 771-785.

Ray, J., McDow, S.R., 2005 : Dicarboxylic acid concentration trends and sampling artefacts. *Atmospheric Environment*, **39**, 7906-7919.

Rehwagen, M., Müller, A., Massolo, L., Herbarth, O., Ronco, A., 2005 : Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas. *Science of the Total Environment*, **348**, 199-210.

Reisen, F., Arey, J., 2002 : Reactions of hydroxyl radicals and ozone with acenaphthene and acenaphthylene. *Environmental Science and Technology*, **36**, 4302-4311.

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

Ré-Poppi, N., Santiago-Silva, M., 2005 : Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande City, Brazil. *Atmospheric Environment*, **39**, 2839-2850.

Richet, P., 2007 : Qualité de l'air et changement climatique : un même défi, une même urgence. Une nouvelle gouvernance pour l'atmosphère. *Rapport de mission parlementaire portant sur les 10 ans de politique française d'amélioration de la qualité de l'air.*

Richter, H., Howard, J.B., 2000 : Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science*, **26**, 565-608.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., 1991 : Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. *Environmental Science and Technology*, **25**, 1112-1125.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., 1993a : Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology*, **27**, 636-651.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., 1993b : Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environmental Science and Technology*, **27**, 1892-1904.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., 1993c : Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science and Technology*, **27**, 2700-2711.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., 1993d : Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances. *Environmental Science and Technology*, **27**, 2736-2744.

Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Hildemann, L.M., Cass, G.R., 1993e : Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment*, **27A**, 1309-1330.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., 1994 : Sources of fine organic aerosol. 6. Cigarette smoke in the urban atmosphere. *Environmental Science and Technology*, **28**, 1375-1388.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., 1997 : Sources of fine organic aerosol. 8. Boilers burning No. 2 distillate fuel oil. *Environmental Science and Technology*, **31**, 2731-2737.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., 1998 : Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces. *Environmental Science and Technology*, **32**, 13-22.

Röhrl, A., Lammel, G., 2002 : Determination of malic acid and other C₄ dicarboxylic acids in atmospheric aerosols samples. *Chemosphere*, **46**, 1195-1199.

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

Saim, N., Dean, J.R., Abdullah, Md., P., Zakaria, Z., 1997 : Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil using Soxhlet extraction, pressurised and atmospheric microwave-assisted extraction, supercritical fluid extraction and accelerated solvent extraction. *Journal of Chromatography A*, **791**, 361-366.

Samburova, V., Szidat, S., Hueglin, C., Fisseha, R., Baltensperger, U., Zenobi, R., Kalberer, M., 2005 : Seasonal variation of high molecular weight compounds in the water-soluble organic fraction of urban aerosols. *Journal of Geophysical Research*, **110**, 1-9.

Sasaki, J., Aschmann, S.M., Kwok, E.S.C., Atkinson, R., Arey, J. 1997 : Products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene. *Environmental Science and Technology*, **31**, 3173-3179.

Satsumabayashi, H., Kurita, H., Yokouchi, Y., Ueda, H., 1989 : Mono- and di-carboxylic acids under long-range transport of air pollution in central Japan. *Tellus*, **41B**, 219-229.

Satsumabayashi, H., Kurita, H., Yokouchi, Y., Ueda, H., 1990 : Photochemical formation of particulate dicarboxylic acids under long-range transport in central Japan. *Atmospheric Environment*, **24A**, 1443-1450.

Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H., Seinfeld, J.H., 1995 : Organics alter hygroscopic behaviour of atmospheric particles. *Journal of Geophysical Research*, **100**, 18,755-18,770.

Saxena, P., Hildemann, L.M., 1996 : Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **24**, 57-109.

Schauer, C., Niessner, R., Pöschl, U., 2003 : Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artefacts. *Environmental Science and Technology*, **37**, 2861-2868.

Schauer, C., Niessner, R., 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., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., 1996 : Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment*, **30**, 3837-3855.

Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1999a : Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C₁ through C₂₉ organic compounds from meat charbroiling. *Environmental Science and Technology*, **33**, 1566-1577.

Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1999b : Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C₁ through C₃₀ organic compounds from medium duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology*, **33**, 1578-1587.

Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2001 : Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C₁ through C₂₉ organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environmental Science and Technology*, **35**, 1716-1728.

Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002a : Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C₁ through C₂₇ organic compounds from cooking with seed oils. *Environmental Science and Technology*, **36**, 567-575.

Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002b : Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C₁ through C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environmental Science and Technology*, **36**, 1169-1180.

Schnelle-Kreis, J., Gebefügi, I., Welzl, G., Jaensch, T., Kettrup, A., 2001 : Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmospheric Environment*, **35** Supplement N°1, S71-S81.

Schwartz, S.E., Slingo, A., 1996 : Enhanced shortwave cloud radiative forcing due to anthropogenic aerosols. *Clouds, Chemistry and Climate*, **I 35**, 191-236. Ed. Springer-Verlag, Berlin.

Sempéré, R., Kawamura, K., 2003 : Trans-hemispheric contribution of C₂–C₁₀ α, ω-dicarboxylic acids, and related polar compounds to water-soluble organic carbon in the western Pacific aerosols in relation to photochemical oxidation reactions. *Global Biogeochemical Cycles*, **17**, 1069.

Sharma, H., Jain, V.K., Khan, Z.H., 2007 : Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of Delhi. *Chemosphere*, **66**, 302-310.

Shibamoto, T., Umamo, K., 1995 : Photochemical products of benzyl benzoate: possible formation of skin allergens. *Cutaneous and Ocular Toxicology*, **4**, 97-103.

Simcik, M.F., Eisenreich, S.J., Liroy, P.J., 1999 : Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment*, **33**, 5071-5079.

Simoneit, B.R.T., Mazurek, M.A., 1982 : Organic matter of the troposphere—II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western united states. *Atmospheric Environment*, **16**, 2139-2159.

Simoneit, B.R.T., 1986 : Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **23**, 207-237.

Simoneit, B.R.T., Sheng, G., Chen, X., Fu, J., Zhang, J., Xu, Y., 1991 : Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, **25**, 2111-2129.

Simoneit, B.R.T., Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Standley, L.J., Hildemann, L.M., Cass, G.R., 1993 : Lignin pyrolysis products, lignans, and resin acids as specific tracers of plant classes in emissions from biomass combustion. *Environmental Science and Technology*, **27**, 2533-2541.

Simoneit, B.R.T., Oros, D.R., Elias, V.O., 2000a : Molecular tracers for smoke from charring/burning of chitin biopolymer. *Chemosphere : Global Change Science* **2**, 101-105.

Simoneit, B.R.T., Rogge, W.F., Lang, Q., Jaffé, R., 2000b : Molecular characterization of smoke from campfire burning of pine wood (*Pinus elliottii*). *Chemosphere : Global Change Science* **2**, 107-122.

Simoneit, B.R.T., Elias, V.O., Kobayashi, M., Kawamura, K., Rushdi, A.I., Medeiros, P.M., Rogge, W.F., Didyk, B.M., 2004 : Sugars dominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter. *Environmental Science and Technology*, **38**, 5939-5949.

Simpson, A.J., Lam, B., Diamond, M.L., D. Donaldson, D.J., Lefebvre, B.A., Moser, A.Q., Williams, A.J., Larin, N.I., Kvasha, M.P., 2006 : Assessing the organic composition of urban surface films using nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Chemosphere*, **63**, 142-152.

Smith, D.J.T., Harrison, R.M., 1996 : Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the U.K. atmosphere. *Atmospheric Environment*, **30**, 2513-2525.

Stapleton, H. M., Harner, T., Shoeib, M., Keller, J. M., Schantz, M. M., Leigh, S. D., Wise, S. A., 2005 : Determination of polybrominated diphenyl ethers in indoor dust Standard Reference Materials. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **384**, 791-800.

Standley, L.J., Simoneit, B.R.T., 1987 : Characterization of extractable plant wax, resin, and thermally matured components in smoke particles from prescribed burns. *Environmental Science and Technology*, **21**, 163-169.

Storey, J.M.E., Luo, W., Isabelle, L.M., Pankow, J.F., 1995. Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds to model atmospheric solid surfaces as a function of relative humidity. 1. Clean quartz. *Environmental Science and Technology*, **29**, 2420-2428.

Subramanian, R., Khlystov, A.Y., Cabada, J.C., Robinson, A.L., 2004 : Positive and negative artefacts in particulate organic carbon measurements with denuded and undenuded sampler configurations. *Aerosol Science and Technology*, **38(S1)**, 27-48.

Sun, F., Littlejohn, D., Gibson, M.D., 1998 : Ultrasonication extraction and solid phase extraction clean-up for determination of US EPA 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet absorption detection. *Analytica Chimica Acta*, **364**, 1-11.

Tan, P.V., Evans, G.J., Tsai, J., Owega, S., Fila, M.S., Malpica, O., Brook, J.R., 2002 : On-line analysis of urban particulate matter focusing on elevated wintertime aerosol concentrations. *Environmental Science and Technology*, **36**, 3512-3518.

Tang, H., Lewis, E.A., Eatough, D.J., Burton, R.M., Farber, R.J., 1994 : Determination of the particle size distribution and chemical composition of semi-volatile organic compounds in atmospheric fine particles with a diffusion denuder sampling system. *Atmospheric Environment*, **28**, 939-947.

Tang, N., Hattori, T., Taga, R., Igarashi, K., Yang, X., Tamura, K., Kakimoto, H., Mishukov, V.F., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K., 2005 : Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic

aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries. *Atmospheric Environment*, **39**, 5817-5826.

Tasdemir, Y., Esen, F., 2007 : Urban air PAHs: concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey. *Atmospheric Research*, **84**, 1-12.

Temime-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 de Provence-Aix-Marseille I.

Temime-Roussel, B., Monod, A., Massiani, C., Wortham, H., 2004a : Evaluation of an annular denuder tubes for atmospheric PAH partitioning studies – 1: evaluation of the trapping efficiency of gaseous PAHS. *Atmospheric Environment*, **38**, 1913-1924.

Temime-Roussel, B., Monod, A., Massiani, C., Wortham, H., 2004b : Evaluation of an annular denuder tubes for atmospheric PAH partitioning studies – 2: evaluation of mass and number particle losses. *Atmospheric Environment*, **38**, 1925-1932.

Tervahattu, H., Juhanoja, J., Vaida, V., Tuck, A.F., Niemi, J.V., Kupiainen, K., kulmala, M., Vehkamäki, H., 2005 : Fatty acids on continental sulfate aerosol particles. *Journal of Geophysical Research*, **110**, D06207.

Tolocka, M.P., Jang, M., Ginter, J.M., Cox, F.J., Kamens, R.M., Johnston, M.V., 2004 : Formation of oligomers in secondary organic aerosols. *Environmental Science and Technology*, **38**, 1428-1434.

Tran, N.K., Steinberg, S.M., Johnson, B.J., 2000 : Volatile aromatic hydrocarbons and dicarboxylic acid concentrations in air at an urban site in the Southwestern US. *Atmospheric Environment*, **34**, 1845-1852.

Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E.G., Kavouras, I.G., Koutrakis, P., Oyola, P., von Baer, D., 2002 : The composition and sources of PM_{2.5} organic aerosol in two urban areas of Chile. *Atmospheric Environment*, **36**, 3851-3863.

Tsapakis, M., 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**, 4935-4944.

Tsapakis, M., 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**, 147-156.

Turrio-Baldassarri, L., Battistelli, C.L., Iamiceli, A.L., 2003 : Evaluation of the efficiency of extraction of PAHs from diesel particulate matter with pressurized solvents. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **375**, 589-595.

Turpin, B.J., Hering, S.V., Huntzicker, J.J., 1994 : Investigation of organic aerosol sampling artefacts in the Los Angeles Basin. *Atmospheric Environment*, **28**, 3061-3071.

Turpin, B.J., Saxena, P., Andrews, E., 2000 : Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment*, **34**, 2983-3013.

University of Bristol, 2004a : Electrospray Ionisation (ESI). *Mass Spectrometry Resource*, <http://www.chm.bris.ac.uk/ms/theory/esi-ionisation.html>.

University of Bristol, 2004b : Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (APCI). *Mass Spectrometry Resource*, <http://www.chm.bris.ac.uk/ms/theory/apci-ionisation.html>.

Van Pinxteren, D., Herrmann, H., 2007 : Determination of functionalised carboxylic acids in atmospheric particles and cloud water using capillary electrophoresis/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1171**, 112-123.

Van Vaeck, L., Van Cauwenberghe, K., 1984 : Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons on diesel particulate matter upon exposure to ppm levels of ozone. *Atmospheric Environment (1967)*, **18**, 323-328.

Varga, B., Kiss, G., Ganszky, I., Gelencsér, A., Krivácsy, Z., 2001 : Isolation of water-soluble organic matter from atmospheric aerosol. *Talanta*, **55**, 561-572.

Vardar, N., Tasdemir, Y., Odabasi, M., Noll, K.E., 2004 : Characterization of atmospheric concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere. *Science of the Total Environment*, **327**, 163-174.

Vartiainen, M., McDow, S.R., Kamens, R.M., 1996 : Water uptake by sunlight and ozone exposed diesel exhaust particles. *Chemosphere*, **32**, 1319-1325.

Venkataraman, C., Thomas, S., Kulkarni, P., 1999 : Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons gas/particle partitioning to urban aerosols. *Journal of Aerosol Sciences*, **30**, 756-770.

Viana, M., Maenhaut, W., ten Brink, H.M., Chi, X., Weijers, E., Querol, X., Alastuey, A., Mikuška, P., Večeřa, Z., 2007 : Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities. *Atmospheric Environment*, **41**, 5972-5983.

Volckens, J., Leith, D., 2003a : Comparison of methods for measuring gas-particle partitioning of semivolatile compounds. *Atmospheric Environment*, **37**, 3177-3188.

Volckens, J., Leith, D., 2003b : Effects of sampling bias on gas-particle partitioning of semi-volatile compounds. *Atmospheric Environment*, **37**, 3385-3393.

Wang, H., Hasegawa, K., Kagaya, S., 2000 : The nitration of pyrene adsorbed on silica particles by nitrogen dioxide. *Chemosphere*, **41**, 1479-1484.

Wang, G., Niu, S., Liu, C., Wang, L., 2002 : Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in Nanjing, China. *Atmospheric Environment*, **36**, 1941-1950.

Wang, L., Atkinson, R., Arey, J., 2007 : Formation of 9,10-phenanthrenequinone by atmospheric gas-phase reactions of phenanthrene. *Atmospheric Environment*, **41**, 2025-2035.

Wang, Y., Zhuang, G., Chen, S., An, Z., Zheng, A., 2007 : Characteristics and sources of formic, acetic and oxalic acids in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Beijing, China. *Atmospheric Research*, **84**, 169-181.

Waters, 2007a : Utilizing sub-2 μ m particulate HPLC columns for high resolution, ultra fast chromatographic methods. *Poster*, <http://www.waters.com>.

Waters, 2007b : LCT Premier XE Operator's Guide. *Manuel d'utilisation*, <http://www.waters.com>.

Wermuth, C.G., Stahl, P.H., 2002 : Handbook of pharmaceutical salts: properties, selection, and use. *Verlag Helvetica Chimica Acta*, Zürich.

Wilson, N.K., McCurdy, T.R., Chuang, J.C., 1995 : Concentrations and phase distribution of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Atmospheric Environment*, **29**, 2575-2584.

Winterhalter, R., Kippenberger, M., Williams, J., Fries, E., Sieg, K., Moortgat, G.K., 2009 : Concentrations of higher dicarboxylic acids C₅–C₁₃ in fresh snow samples collected at the High Alpine Research Station Jungfraujoch during CLACE 5 and 6. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**, 2097-2112.

Wu, C.H., Salmeen, I., Niki, H., 1984 : Fluorescence spectroscopic study of reactions between gaseous ozone and surface-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, **18**, 603-607.

Xie, M.-X., Xie, F., Deng, Z.-W., Zhuang, G.-S., 2003 : Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in aerosol by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrum. *Talanta*, **60**, 1245-1257.

Yao, J.-J., Huang, Z.-H., Masten, S.J., 1998 : The ozonation of benz[a]anthracene: pathway and product identification. *Water Research*, **32**, 3235-3244.

Yao, X., Fang, M., Chan, C.K., 2002 : Size distributions and formation of dicarboxylic acids in atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, **36**, 2099-2107.

Yao, X., Fang, M., Chan, C.K., Ho, K.F., Lee, S.C., 2004 : Characterization of dicarboxylic acids in PM_{2.5} in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, **38**, 963-970.

Yue, Z., Fraser, M.P., 2004 : Polar organic compounds measured in fine particulate matter during TexAQS 2000. *Atmospheric Environment*, **38**, 3253-3261.

Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Molnár, Á., Mészáros, E., Hansson, H.-C., Rosman, K., Zebühr, Y., 1999 : Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmospheric Environment*, **33**, 2733-2743.

Zhang, Y.-X., Shao, M., Zhang, Y.-H., Zeng, L.-M., He, L.-Y., Zhu, B., Wei, Y.-J., Zhu, X.-L., 2007 : Source profiles of particulate organic matters emitted from cereal straw burnings. *Journal of Environmental Sciences*, **19**, 167-175.

Zheng, M., Fang, M., Wang, F., To, K.L., 2000 : Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} aerosols in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, **34**, 2691-2702.

LISTE DES ILLUSTRATIONS

Liste des figures

Figure 1 : Composition chimique moyenne de fines particules dans l'ouest de Los Angeles (d'après Rogge <i>et al.</i> , 1993e)	21
Figure 2 : Appareil respiratoire et pénétration des particules (d'après CITEPA, 2001)	24
Figure 3 : Forçage radiatif global moyen du système climatique en l'an 2000 par rapport à 1750, en $W m^{-2}$ (GIEC, 2001)	26
Figure 4 : Schéma caractéristique d'un préleveur (d'après Temime-Roussel, 2002)	30
Figure 5 : Schéma des artéfacts de prélèvement lors d'une collecte par filtration (d'après Goriaux, 2006)	31
Figure 6 : Principe de prélèvement de la matière organique pour réduire l'artéfact d'adsorption (McDow & Huntziger, 1990 ; Turpin <i>et al.</i> , 1994)	35
Figure 7 : Réaction de dérivation par réaction entre un groupement carboxyle et le BSTFA	40
Figure 8 : Structures des 16 HAP inclus dans la liste des polluants prioritaires pour l'US EPA	41
Figure 9 : Emissions atmosphériques de HAP en France métropolitaine en tonnes (CITEPA, mise à jour 18 février 2009)	43
Figure 10 : Partition gaz/particules de quelques HAP dans l'atmosphère de Turquie (Tasdemir & Esen, 2007)	46
Figure 11 : Chemin réactionnel pour la réaction initiée par les radicaux hydroxyles OH le jour (a) et par NO_3 la nuit (b) sur le naphthalène (Sasaki <i>et al.</i> , 1997)	51
Figure 12 : Préleveur Partisol 2300 et cartouche de prélèvement ChemComb	58
Figure 13 : Schéma de principe de l'ASE 200 (d'après Dionex)	60
Figure 14 : Schéma de montage d'une cellule d'extraction ASE et vue des différents éléments	61
Figure 15 : Courbes de Van Deemter montrant l'évolution des granulométries au cours des 30 dernières années (Waters, 2007a)	64
Figure 16 : Structure du spectromètre à temps de vol (d'après Waters, 2007b)	67
Figure 17 : Schéma de l'interface électrospray (d'après University of Bristol, 2004a)	68
Figure 18 : Mécanisme de formation des cations (d'après University of Bristol, 2004a)	69
Figure 19 : Principe de l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) (d'après University of Bristol, 2004b)	70
Figure 20 : Mécanisme de formation des ions (d'après University of Bristol, 2004b)	71
Figure 21 : Schéma du dispositif de vieillissement développé au laboratoire	74
Figure 22 : Exemple de chromatogramme d'un mélange de 16 HAP par fluorimétrie	88
Figure 23 : Estimation des pertes en HAP ($n=5$; incertitude : $\pm 1\sigma$) liées à l'étape de concentration à l'aide (a) d'un évaporateur rotatif et (b) sous flux d'azote	90
Figure 24 : Concentrations massiques en HAP certifiés par le NIST dans les poussières urbaines SRM 1649a en fonction de la prise d'essai	92
Figure 25 : Diagrammes (a) de Pareto et (b) de Daniel pour l'extraction des HAP	94

Figure 26 : Effets moyen et individuels de la température sur l'efficacité d'extraction des HAP.....	95
Figure 27 : Effets moyen et individuels du temps de purge sur l'efficacité d'extraction des HAP.....	95
Figure 28 : Effets individuels de l'interaction entre la pression et le nombre de cycles sur l'efficacité d'extraction des HAP.....	96
Figure 29 : Effets moyen et individuels de la pression sur l'efficacité d'extraction des HAP.....	96
Figure 30 : Plan de Doehlert pour l'étude de 2 facteurs.....	97
Figure 31 : Diagramme des résidus	98
Figure 32 : Surface de réponse du rendement moyen d'extraction des HAP étudiés	99
Figure 33 : Rendements d'extraction obtenus à partir des poussières urbaines SRM 1649a certifiées par le NIST (n=7 ; incertitude : $\pm 1\sigma$)	100
Figure 34 : Rendements d'extraction obtenus à partir de filtres dopés (n=7 ; incertitude : $\pm 1\sigma$)	101
Figure 35 : Concentrations totales en HAP et en BaP sur le site de fond urbain de Douai (2008-2009)..	103
Figure 36 : Concentration relative en BaP en fonction de la concentration en ozone	106
Figure 37 : Profil de la phase particulaire en HAP sur le site de fond urbain de Douai (2008-2009)	107
Figure 38 : Structures chimiques des 12 NHAP et 9 OHAP étudiés	109
Figure 39 : Chromatogrammes extraits pour chaque masse moléculaire d'une solution étalon de N- et OHAP	110
Figure 40 : Influence de la concentration en acide formique présent dans la phase aqueuse sur le ratio signal/bruit pour quelques N- et OHAP.....	111
Figure 41 : Apport de l'optimisation de la spectrométrie de masse sur les aires des analytes.....	112
Figure 42 : Influence de la tension appliquée sur la 1 ^{ère} ouverture sur la formation des fragments [M-30]-	113
Figure 43 : Exemple d'un spectre de masse en mode négatif du 1,5-dinitronaphtalène (M=218,0328 Da)	114
Figure 44 : Détermination de formules brutes à partir d'une masse expérimentale à l'aide du logiciel MassLynx 4.1 (Waters)	116
Figure 45 : Estimation des pertes en N- et OHAP liées à l'étape de concentration sous flux d'azote (n=5 ; incertitude : $\pm 1\sigma$).....	120
Figure 46 : Diagrammes de Pareto et de Daniel pour l'extraction des N- et OHAP.....	121
Figure 47 : Plan de Doehlert pour trois facteurs.....	122
Figure 48 : Diagramme des résidus pour le modèle N- et OHAP	123
Figure 49 : Surfaces de réponse du rendement moyen d'extraction des N- et OHAP.....	123
Figure 50 : Rendements de récupération des N- et OHAP obtenus par dopage de filtres vierges (n=8 ; incertitude : $\pm 1\sigma$).....	124
Figure 51 : Effets de matrice calculés pour les N- et OHAP en fonction du nombre de filtres (n=3 ; incertitude : $\pm 1\sigma$).....	125

Figure 52 : Profil de la phase particulaire en N- et OHAP sur le site de fond urbain de Douai (a) durant l'été 2004 ; (b) durant l'hiver 2004	132
Figure 53 : Variations quotidiennes (a) des concentrations totales en N- et OHAP et en PM10 (b) de la température et des concentrations totales en ozone.....	132
Figure 54 : Chromatogrammes extraits pour chaque masse moléculaire d'une solution étalon de MCA	138
Figure 55 : Estimation des pertes en MCA liées à l'étape de concentration (n=5 ; incertitude : $\pm 1\sigma$).....	141
Figure 56 : Diagrammes de Pareto et de Daniel pour l'extraction des MCA	143
Figure 57 : Estimation des rendements d'extraction des MCA obtenus par dopage de filtres vierges (n=6 ; incertitude : $\pm 1\sigma$).....	144
Figure 58 : Effets de matrice (%) calculés pour des MCA dopés possédant un ^{13}C en fonction du nombre de filtres réels extraits	145
Figure 59 : Effets de matrice (%) calculés à l'aide de ratios entre différents niveaux de concentrations...	145
Figure 60 : Profil de la phase particulaire en MCA pour des échantillons NIST.....	147
Figure 61 : Profil de la phase particulaire en MCA sur le site de fond urbain de Douai (a) durant l'été 2008 ; (b) durant l'hiver 2008	148
Figure 62 : Comparaison du pouvoir de séparation de 2 colonnes UPLC™ (BEH C ₁₈ et HSS T3) pour les DCA de faibles masses moléculaires.....	151
Figure 63 : Chromatogrammes extraits pour chaque masse moléculaire d'une solution étalon de DCA.	152
Figure 64 : Estimation des pertes en DCA liées à l'étape de concentration (n=5 ; incertitude : $\pm 1\sigma$).....	154
Figure 65 : Contamination moyenne des différentes parties d'une cellule d'extraction par les DCA (ng cm ⁻² de filtre).....	155
Figure 66 : Diagrammes de Pareto et de Daniel pour l'extraction des DCA	157
Figure 67 : Estimation des rendements d'extraction des DCA obtenus par dopage de filtres vierges (n=6 ; incertitude : $\pm 1\sigma$).....	158
Figure 68 : Effets de matrice calculés pour les DCA en fonction du nombre de filtres extraits (n=2 ; incertitude : $\pm 1\sigma$).....	158
Figure 69 : Profil de la phase particulaire en DCA pour des échantillons NIST.....	160
Figure 70 : Profil de la phase particulaire en DCA sur le site de fond urbain de Douai (a) durant l'été 2008 ; (b) durant l'hiver 2008	161
Figure 71 : Précurseurs anthropiques des acides hexanedioïque et phtalique (Winterhalter <i>et al.</i> , 2009)...	161
Figure 72 : Précurseurs biogéniques de l'acide nonanedioïque (Winterhalter <i>et al.</i> , 2009).....	162
Figure 73 : Corrélation entre les concentrations totales en DCA et les concentrations maximales en ozone sur chaque période de prélèvement de 24 h.....	163
Figure 74 : Concentrations moyennes en HAP (ng m ⁻³ ; incertitude : $\pm 1\sigma$) lors d'un prélèvement de 72 h et de 3 prélèvements successifs de 24 h (10 L min ⁻¹ , PM _{2.5}).....	170
Figure 75 : Concentrations moyennes mesurées en HAP (ng m ⁻³ ; incertitude : $\pm 1\sigma$) pour un lot de 12 filtres prélevés à 10 L min ⁻¹ pendant 24 h	170

Figure 76 : Répétabilité d'un essai de vieillissement (air sec, 10 L min ⁻¹ , 6 h, incertitude : $\pm 1\sigma$) appliqué à 3 filtres réels (10 L min ⁻¹ , PM _{2,5} , 24 h)	171
Figure 77 : Comparaison des niveaux de blanc en HAP (ng) entre filtres exposés et non exposés (n=3 ; incertitude : $\pm 1\sigma$).....	172
Figure 78 : Diagrammes de Daniel des pertes en HAP avec comme polluant NO ₂ (a) et O ₃ (b).....	173
Figure 79 : Diagramme de Pareto sur les pertes en HAP	173
Figure 80 : Courbes de désorption du FLA et du BghiP présents dans des particules réelles (PM _{2,5}) en fonction de la température.....	175
Figure 81 : Courbes de désorption du FLA, du BbF et du BghiP adsorbés sur des particules réelles (PM _{2,5}) en fonction de l'humidité relative	176
Figure 82 : Phénomène de désorption/ré-adsorption (a) lors d'un prélèvement par filtration ; (b) au sein d'un réacteur à écoulement	178
Figure 83 : Courbes de réactivité du BaP et du BghiP présents dans des particules réelles (PM _{2,5}) en fonction de la concentration en ozone	181
Figure 84 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (s ⁻¹) à 288 K pour 6 HAP adsorbés sur des particules réelles en fonction de la concentration en ozone (molécules cm ⁻³) (n=4 ; incertitude : $\pm 1\sigma$)..	185

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composés organiques prépondérants dans les aérosols (Pöschl, 2005)	22
Tableau 2 : Nature et importance des différentes sources de particules dans l'atmosphère en Mt/an pour des particules de rayon inférieur à 100 µm (CITEPA, 2001)	22
Tableau 3 : Facteurs influençant la dégradation du benzo[a]pyrène associé à l'aérosol de combustion du bois (Kamens <i>et al.</i> , 1990).....	47
Tableau 4 : Paramètres classés selon leur influence principale domaines d'optimisation du signal en MS ..	72
Tableau 5 : Facteurs étudiés et valeurs de leurs niveaux	78
Tableau 6 : Seuils recommandés par le bureau européen de l'OMS (données mises à jour en 2005)	79
Tableau 7 : Niveaux des facteurs pour le vieillissement des HAP	79
Tableau 8 : Matrice d'expériences d'un plan factoriel à 3 facteurs et valeurs des niveaux correspondant aux facteurs	80
Tableau 9 : Solvants utilisés et degrés de pureté.....	81
Tableau 10 : Diluants utilisés dans la préparation des solutions.....	81
Tableau 11 : Gradient d'éluion pour la séparation des HAP par HPLC.....	87
Tableau 12 : Couples de longueurs d'ondes optimisées du fluorimètre et de l'UV	87
Tableau 13 : Données chromatographiques des 16 HAP en UV et en fluorimétrie.....	89
Tableau 14 : Répétabilité et reproductibilité lors d'injections d'une solution de 16 HAP par fluorimétrie ..	89
Tableau 15 : Matrice d'expériences.....	93
Tableau 16 : Plan d'expériences complémentaire.....	97
Tableau 17 : Concentrations moyennes en HAP (pg cm ⁻²) mesurées dans les blancs de laboratoire (n=5)	102
Tableau 18 : Concentrations totales en HAP particulaires en milieu urbain (ng m ⁻³)	103
Tableau 19 : Comparaison des ratios [BaP]/[BghiP] et [IP]/[BghiP]	108
Tableau 20 : Domaines d'optimisation des paramètres de l'APCI/TOF-MS.....	110
Tableau 21 : Conditions opératoires pour l'analyse des N- et OHAP par UPLC/APCI/TOF-MS	112
Tableau 22 : Formules moléculaires déterminées par UPLC/APCI/TOF-MS.....	115
Tableau 23 : Données chromatographiques des N- et OHAP par UPLC/APCI/TOF-MS.....	117
Tableau 24 : Limites de détection des N- et OHAP par UPLC/APCI/TOF-MS	118
Tableau 25 : Plan de Doehlert pour établir un modèle du second degré avec trois facteurs	122
Tableau 26 : Concentrations en N- et OHAP (ng g ⁻¹) mesurées dans les différents types de particules ...	127
Tableau 27 : Concentrations en N- et OHAP (ng g ⁻¹) mesurées dans les poussières urbaines SRM 1649	129
Tableau 28 : Concentrations en N- et OHAP (ng g ⁻¹) mesurées dans les particules Diesel SRM 1650.....	130
Tableau 29 : Comparaison des niveaux de concentrations en OHAP en milieu urbain (pg m ⁻³).....	134
Tableau 30 : Comparaison des niveaux de concentrations en NHAP en milieu urbain (pg m ⁻³).....	135
Tableau 31 : Paramètres optimisés de l'ES/TOF-MS	137

Tableau 32 : Conditions opératoires pour l'analyse des MCA par UPLC/ES/TOF-MS.....	138
Tableau 33 : Formules moléculaires déterminées par UPLC/ES/TOF-MS.....	139
Tableau 34 : Données chromatographiques des MCA par UPLC/ES/TOF-MS.....	140
Tableau 35 : Concentrations moyennes en MCA (ng cm ⁻²) mesurées dans les blancs de laboratoire (n = 5)	142
Tableau 36 : Comparaison des niveaux de concentration en MCA à longues chaînes carbonées dans des aérosols urbains et péri-urbains (ng m ⁻³)	149
Tableau 37 : Conditions opératoires pour l'analyse des DCA par UPLC/ES/TOF-MS.....	152
Tableau 38 : Formules moléculaires déterminées par UPLC/ES/TOF-MS.....	153
Tableau 39 : Données chromatographiques des DCA par UPLC/ES/TOF-MS	153
Tableau 40 : Concentrations moyennes en DCA (ng cm ⁻²) mesurées dans les blancs de laboratoire (n=5)	155
Tableau 41 : Comparaison des niveaux de concentrations en DCA en milieu de fond urbain (ng m ⁻³)....	164
Tableau 42 : Pertes en HAP (%) sous exposition à de l'air ambiant (Miguel <i>et al.</i> , 1986)	177
Tableau 43 : Pertes par réactivité en BaP adsorbé sur des particules réelles lors d'un prélèvement par filtration.....	183
Tableau 44 : Constantes cinétiques pour la réaction hétérogène entre des HAP adsorbés sur des particules réelles et l'ozone à T=288 K et [O ₃]=(1,6 - 11,8) × 10 ¹² molécules cm ⁻³	186
Tableau 45 : Temps de vie des HAP sous différentes conditions.....	187

ANNEXES

Liste des annexes

Annexe 1 : Caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques des 16 HAP étudiés	241
Annexe 2 : Normes européennes et internationales sur les HAP dans l'air ambiant	242
Annexe 3 : Liste des composés organiques étudiés	243
Annexe 4 : Certificats d'analyses des SRM 1649 et 1650	244
Annexe 5 : Concentrations des HAP particuliers étudiés dans l'air ambiant en ng m ⁻³ sur le site de Douai	246
Annexe 6 : Influence de la concentration en acide formique présent dans la voie A sur les aires des signaux des dérivés nitrés et oxygénés des HAP	247
Annexe 7 : Optimisation des différents paramètres MS pour la caractérisation des dérivés nitrés et oxygénés des HAP par UPLC/APCI/TOF-MS.....	248
Annexe 8 : Ionisation des N- et OHAP en APCI.....	256
Annexe 9 : Spectres UV des dérivés nitrés et oxygénés des HAP.....	257
Annexe 10 : Matrice d'expériences pour l'optimisation de l'extraction par liquide pressurisé des dérivés nitrés et oxygénés des HAP	259
Annexe 11 : Caractéristiques physico-chimiques des acides carboxyliques	260
Annexe 12 : Influence de la concentration en acide formique dans la voie A sur l'aire des signaux des acides carboxyliques.....	261
Annexe 13 : Optimisation des différents paramètres MS pour la caractérisation des acides carboxyliques par UPLC/ES/TOF-MS.....	262
Annexe 14 : Matrice d'expériences pour l'optimisation de l'extraction par liquide pressurisé des MCA... 270	
Annexe 15 : Estimation de la répétabilité d'une extraction (n = 4).....	271
Annexe 16 : Effets des paramètres de l'ASE sur l'extraction des MCA	272
Annexe 17 : Concentrations en acides carboxyliques (ng mg ⁻¹) mesurées dans les différents types de particules	273
Annexe 18 : Concentrations moyennes en acides carboxyliques sur le site de fond urbain de Douai (été et hiver 2008).....	274
Annexe 19 : Matrice d'expériences pour l'optimisation de l'extraction par liquide pressurisé des DCA ... 275	
Annexe 20 : Effets des paramètres de l'ASE sur l'extraction des DCA	276
Annexe 21 : Coefficients de régression linéaire entre les concentrations totales en DCA et les concentrations maximales correspondantes en ozone pour chaque période d'échantillonnage	277
Annexe 22 : Matrice d'expériences pour la détermination des facteurs influents sur les pertes en HAP .. 278	
Annexe 23 : Estimation de la répétabilité d'une exposition.....	279
Annexe 24 : Effets des facteurs d'exposition sur les pertes en HAP.....	280
Annexe 25 : Courbes de désorption des HAP étudiés en fonction de la température	281
Annexe 26 : Courbes de désorption des HAP étudiés en fonction de l'humidité relative	283

Annexe 27 : Courbes de réactivité des HAP étudiés en fonction de la concentration en ozone.....	285
Annexe 28 : Valorisation des travaux.....	286

Annexe 1 : Caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques des 16 HAP étudiés

HAP (abréviation)	Nbre de cycles	M (g mol ⁻¹)	Formule chimique	Classe IARC ^a	Solubilité / eau (mg L ⁻¹)	P _v (Pa) ^b	Log K _{ow} ^c
acénaphthène (ACE)	3	154	C ₁₂ H ₁₀		3,8	3,0 × 10 ⁻¹	3,90
acénaphthylène (ACY)	3	152	C ₁₂ H ₈		16,1	9,0 × 10 ⁻¹	4,00
anthracène (ANT)	3	178	C ₁₄ H ₁₀	3	0,045	1,0 × 10 ⁻³	4,54
benzo[a]anthracène (BaA)	4	228	C ₁₈ H ₁₂	2A	0,014	2,8 × 10 ⁻⁵	6,04
benzo[a]pyrène (BaP)	5	252	C ₂₀ H ₁₂	2A	0,0038	7,0 × 10 ⁻⁷	6,04
benzo[b]fluoranthène (BbF)	5	252	C ₂₀ H ₁₂	2B	0,0015		5,80
benzo[ghi]pérylène (BghiP)	6	276	C ₂₂ H ₁₂	3	0,00026		6,50
benzo[k]fluoranthène (BkF)	5	252	C ₂₀ H ₁₂	2B	0,0008	5,2 × 10 ⁻⁸	6,00
chrysène (CHR)	4	228	C ₁₈ H ₁₂	3	0,002	5,7 × 10 ⁻⁷	5,75
dibenzo[ah]anthracène (DahA)	5	278	C ₂₂ H ₁₄	2A	0,0006	3,7 × 10 ⁻¹⁰	6,75
fluoranthène (FLA)	4	202	C ₁₆ H ₁₀	3	0,26	1,2 × 10 ⁻³	5,22
fluorène (FL)	3	166	C ₁₃ H ₁₀		1,98	9,0 × 10 ⁻²	4,18
indéno[1,2,3-cd]pyrène (IP)	6	276	C ₂₂ H ₁₂	2B	0,062		7,66
naphtalène (NAP)	2	128	C ₁₀ H ₈	3	31		3,37
phénanthrène (PHE)	3	178	C ₁₄ H ₁₀	3	1,1	2,0 × 10 ⁻²	4,57
pyrène (PYR)	4	202	C ₁₆ H ₁₀	3	0,132	6,0 × 10 ⁻⁴	5,18

^a classe IARC (*International Association for Research on Cancer*) : classe 1 : cancérigène pour l'homme ; classe 2A : cancérigène probable pour l'homme ; classe 2B : cancérigène possible pour l'homme ; classe 3 : inclassable quant à sa cancérigénicité pour l'homme ; classe 4 : probablement pas cancérigène pour l'homme

^b pression de vapeur

^c coefficient de partage entre l'octanol et l'eau



Précautions

La toxicité des HAP est variable, mais plusieurs d'entre eux sont reconnus comme mutagènes et cancérigènes, en particulier le BaA, le BaP et le DahA. Pour leur manipulation (individuellement ou dans un mélange), on a toujours supposé une toxicité maximale. Les préparations se font sous hotte aspirante avec des gants pour empêcher le contact avec la peau. De plus, dans le cas d'utilisation de HAP sous forme solide, le port d'un masque de protection anti-poussières type FFP3D répondant à la norme EN149:2001 comme précaution supplémentaire permet d'éviter l'ingestion et/ou l'inhalation de poussières. Les solutions usagées ou devenues inutiles sont prises en charge par une entreprise spécialisée.

Annexe 2 : Normes européennes et internationales sur les HAP dans l'air ambiant

	Titre	HAP analysés	Prélèvement	Extraction	Analyse	Limites de détection, incertitude, fidélité	
INTERNATIONALES	ISO 12884 (avril 2000)	Air ambiant – Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques totales (phase gazeuse et particulaire) – Prélèvement sur filtres à sorption et analyse par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse	NAP, ACE, ACY, FL, FLA, PHE, ANT, PYR, BaA, CHR, BeP, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP, IP, Cor, Per, 9-fluorenone, cyclopentac, d-pyrène, rétène	HVS (15 m ³ h ⁻¹) Filtres en fibres de quartz PUF/XAD-2	Soxhlet (filtre et adsorbant ensemble) DCM ou 10% de diéthyléther dans de l'hexane	GC/MS	0,05 ng m ⁻³ (pour 350 m ³ d'air prélevés) 50% 25%
	ISO/TC 146/SC 3/WG17 (en projet)	Air quality – Determination of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons by high performance liquid chromatographic analysis	Seulement les HAP avec un point d'ébullition supérieur à 475 °C (phase particulaire)	HVS (15 m ³ h ⁻¹) ou LVS (2,6 m ³ h ⁻¹) Filtres en fibres de verre	Reflux ou Soxhlet ou Sublimation ou ultrasons Toluène ou cyclohexane ou acétonitrile	HPLC/barrettes de diode	Entre 0,15 et 0,75 ng
AMERICAINE	EPA TO-13A (janvier 1997)	Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)	NAP, ACE, ACY, FL, FLA, PHE, ANT, PYR, BaA, CHR, BeP, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP, IP, Cor, Per	HVS (15 m ³ h ⁻¹) Filtres en fibres de quartz PUF/XAD-2	Soxhlet (filtre et adsorbant ensemble) DCM ou 10% de diéthyléther dans de l'hexane	GC/MS	En optimisant : de 1 ng à 10 pg
EUROPEENNES	AFNOR NF X43-025 (octobre 1988) France	Qualité de l'air-Air ambiant. Détermination des Hydrocarbures aromatiques polycycliques. Dosage par chromatographie liquide haute performance et par chromatographie gazeuse	BaA, BkF, BaP, DahA, BghiP, IP	Pas décrit	Ultrasons ou soxhlet DCM	GC/FID ou HPLC/Fluo.	Pas décrit
	DM Allegato VII (novembre 1994) Italie	Metodo di Riferimento per la determinazione di Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) in aria	BaA, BkF, BbF, BaP, DahA, IP	HVS (70 m ³ h ⁻¹) Filtres en fibres de verre	Ultrasons cyclohexane	GC/FID ou GC/MS	0,05 ng m ⁻³
	VPI Guideline 3875 part 1 (décembre 1996) Allemagne	Outdoor-air pollution measurement, indoor-air pollution measurements, measurements of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) gas-chromatographic determination	HAP particulaires			GC/FID	

DCM : dichlorométhane

Annexe 3 : Liste des composés organiques étudiés

Composés organiques	Pureté (%)	Fournisseur	Composés organiques	Pureté (%)	Fournisseur	Composés organiques	Pureté (%)	Fournisseur
HAP			OHAP			MCA		
naphtalène	99	Aldrich	benzo[a]anthracène-7,12-dione	97	Aldrich	MCA-C _{12:0}	98	Aldrich
acénaphthène	99	Aldrich	benzo[a]fluorène-11-one			MCA-C _{13:0}	≥ 98	Aldrich
acénaphthylène	<i>neat</i>	Supelco	2-méthyl-9,10-anthraquinone	≥ 95	Aldrich	MCA-C _{14:0}	99-100	Aldrich
anthracène	<i>neat</i>	Supelco	5,12-naphthacènequinone	97	Aldrich	MCA-C _{15:0}	99	Aldrich
phénanthrène	98-100	Labosi	2-fluorènegarboxaldéhyde	99	Aldrich	MCA-C _{16:0}	99	Aldrich
benzo[a]anthracène	<i>neat</i>	Supelco	phénanthrène-9,10-dione			MCA-C _{17:0}	> 98	Aldrich
benzo[a]pyrène	98	Aldrich	chrysène-5,6-dione			MCA-C _{18:0}	95	Aldrich
benzo[b]fluoranthène	<i>neat</i>	Supelco	9,10-anthraquinone			MCA-C _{19:0}	99	Aldrich
benzo[ghi]pérylène	98	Aldrich	benzanthrone	<i>tech.</i>	Aldrich	MCA-C _{20:0}	99	Aldrich
benzo[k]fluoranthène	≥ 99	Fluka	DCA			MCA-C _{21:0}	99	Aldrich
chrysène	98	Aldrich	DCA-cisC ₄	99	Aldrich	MCA-C _{22:0}	99	Aldrich
pyrène	99	Aldrich	DCA-transC ₄	99	Aldrich	MCA-C _{23:0}	≥ 98,5	Fluka
dibenzo[ah]anthracène	<i>neat</i>	Supelco	DCA-C ₄	<i>free acid</i>	Aldrich	MCA-C _{24:0}	99	Acros Org.
fluoranthène	98	Aldrich	DCA-iC ₄	99	Aldrich	MCA-C _{26:0}	98	Acros Org.
fluorène	98	Aldrich	DCA-C ₅	99	Aldrich	MCA-C _{27:0}	≥ 97	Fluka
indéno[1,2,3-cd]pyrène			DCA-iC ₅	99	Aldrich	MCA-C _{28:0}	≥ 98,5	Fluka
NHAP			DCA-C ₆	99	Aldrich	MCA-Bz	≥ 99,5	Roth
2-nitronaphtalène	99,9	Chiron AS	DCA-iC ₆	98	Aldrich	MCA-C _{12:0*}	99 atom % ¹³ C	Aldrich
1,5-dinitronaphtalène	≥ 97	Aldrich	DCA-C ₇	98	Aldrich	MCA-C _{14:0*}	99 atom % ¹³ C	Isotec
5-nitroacénaphthène	85	Aldrich	DCA-Ph	99,5	Aldrich	MCA-C _{16:0*}	99 atom % ¹³ C	Isotec
2-nitrofluorène	98	Aldrich	DCA-iPh	99	Aldrich	MCA-C _{18:0*}	99 atom % ¹³ C	Aldrich
9-nitroanthracène	95	Aldrich	DCA-C ₈	98	Aldrich			
1-nitrofluoranthène			DCA-C ₉	98	Aldrich			
3-nitrofluoranthène	90	Aldrich	DCA-C ₁₀	99	Aldrich			
1-nitropyrène	99	Aldrich	DCA-C ₁₁	97	Aldrich			
2-nitropyrène	97,3	Chiron AS	DCA-C ₁₂	99	Aldrich			
6-nitrochrysène	95	Aldrich						
6-nitrobenzo[a]pyrène	99,7	Chiron AS						
7-nitrobenzo[a]anthracène	99,5	Chiron AS						

Annexe 4 : Certificats d'analyses des SRM 1649 et 1650

➤ NIST SRM 1649 : composés certifiés

Analyte	Concentration massique
HAP	mg kg⁻¹
PHE	4,14 ± 0,37
ANT	0,432 ± 0,082
FLU	6,45 ± 0,18
PYR	5,29 ± 0,25
BaA	2,208 ± 0,073
CHR	3,049 ± 0,060
BbF	6,45 ± 0,64
BkF	1,913 ± 0,031
BaP	2,509 ± 0,087
BghiP	4,01 ± 0,91
IP	3,18 ± 0,72
DahA	0,288 ± 0,023
NHAP	µg kg⁻¹
9-nitroanthracène	33,4 ± 6,1
1-nitropyrène	70,9 ± 4,3
2-nitrofluoranthène	313 ± 38
3-nitrofluoranthène	4,5 ± 1,8
7-nitrobenzo[a]anthracène	27,8 ± 6,7
6-nitrochrysène	4,01 ± 0,52

➤ NIST SRM 1649 : composés non certifiés

Analyte	Concentration massique
NHAP	µg kg⁻¹
1-nitronaphtalène	6,8 ± 0,3
2-nitronaphtalène	10,0 ± 0,5
3-nitrobiphényle	3,6 ± 0,5
5-nitroacénaphthène	3,1 ± 0,3
4-nitrophénanthrène	0,47 ± 0,03
3-nitrophénanthrène	22,0 ± 0,6
9-nitrophénanthrène	1,7 ± 0,1
2-nitropyrène	24,4 ± 4,0
4-nitropyrène	5,5 ± 0,6
8-nitrofluoranthène	8,8 ± 1,4

➤ NIST SRM 1650 : composés certifiés

Analyte	Concentration massique
HAP	mg kg⁻¹
NAP	5,07 ± 0,43
PHE	69,5 ± 1,9
ANT	7,67 ± 0,47
FLA	47,3 ± 0,8
PYR	43,4 ± 1,6
BaA	6,18 ± 0,30
CHR	13,3 ± 1,1
BbF	6,77 ± 0,84
BkF	2,37 ± 0,21
BaP	1,17 ± 0,09
BghiP	5,91 ± 0,18
IP	4,44 ± 0,28
DahA	0,365 ± 0,071
NHAP	µg kg⁻¹
9-nitroanthracène	5890 ± 310
1-nitropyrene	18200 ± 200
7-nitrobenzo[a]anthracène	967 ± 42
6-nitrochrysène	45,5 ± 1,9
6-nitrobenzo[a]pyrène	1390 ± 100
1,6-dinitropyrene	84,0 ± 3,00

➤ NIST SRM 1650 : composés non certifiés

Analyte	Concentration massique
HAP	mg kg⁻¹
ACE	0,223 ± 0,024
ACY	1,38 ± 0,12
FLU	1,26 ± 0,09
NHAP	µg kg⁻¹
1-nitronaphtalène	85,7 ± 1,3
2-nitronaphtalène	236 ± 3
2-nitrobiphényle	15,2 ± 1,6
3-nitrobiphényle	58,1 ± 0,8
5-nitroacénaphthène	36,9 ± 1,3
2-nitrofluorène	45,5 ± 1,4
4-nitrophénanthrène	151 ± 2
3-nitrophénanthrène	4320 ± 110
9-nitrophénanthrène	538 ± 44
1-nitrofluoranthène	272 ± 6
2-nitrofluoranthène	208 ± 9
3-nitrofluoranthène	65,1 ± 3,4
8-nitrofluoranthène	109 ± 8
4-nitropyrene	137 ± 4
3-nitrobenzo[e]pyrène	83,6 ± 9,6
1,3-dinitropyrene	45,5 ± 3,1

➤ Liens web des différents certificats d'analyse des matériaux étudiés

https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=1649A

https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=1650B

https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=1648a

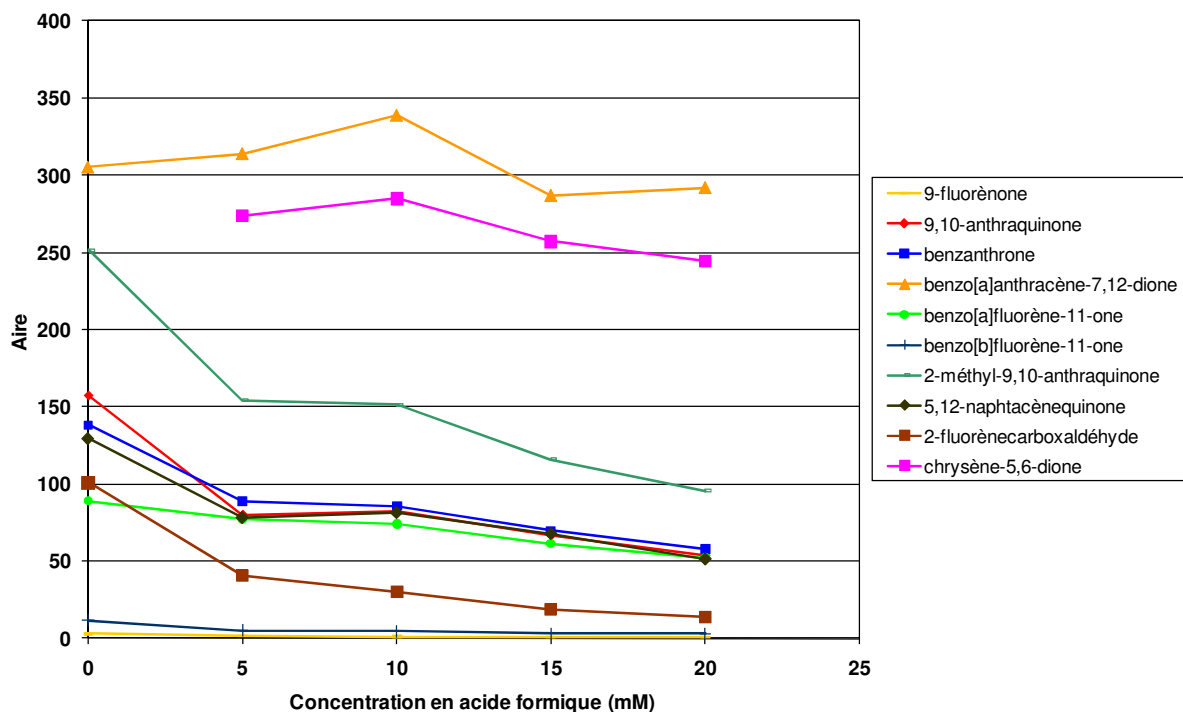
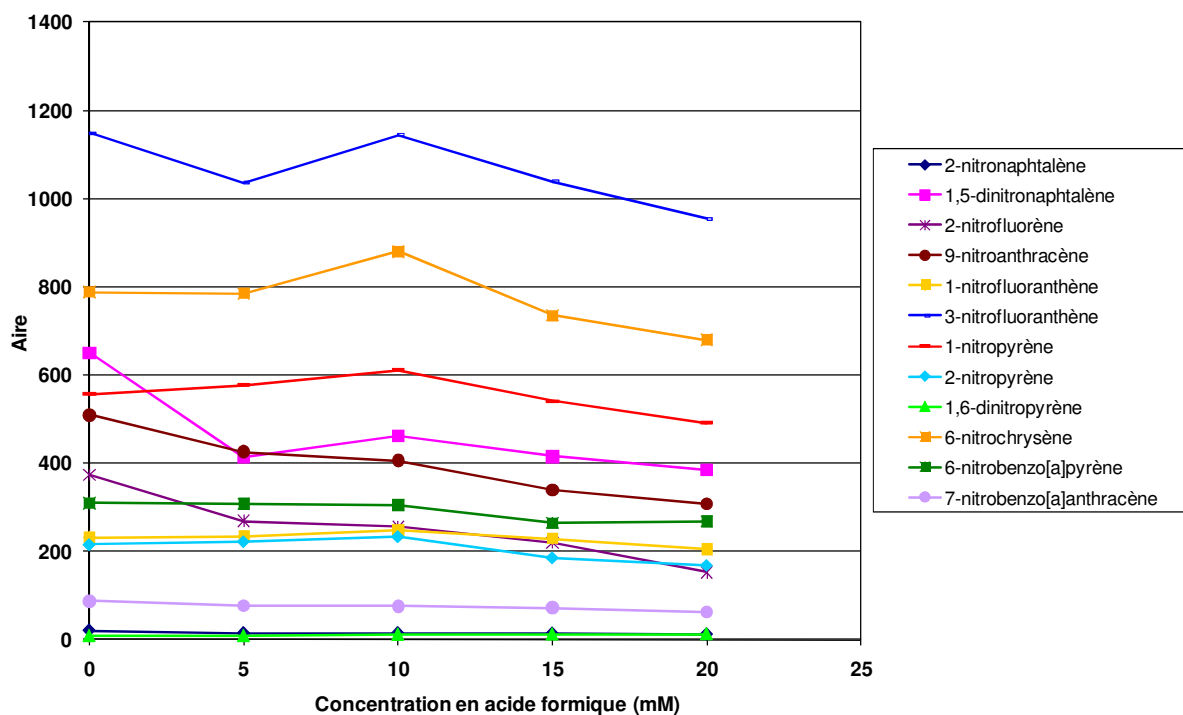
https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=2584

http://www.nies.go.jp/labo/crm-e/crm_08.pdf

Annexe 5 : Concentrations des HAP particulières étudiés dans l'air ambiant en ng m⁻³ sur le site de Douai

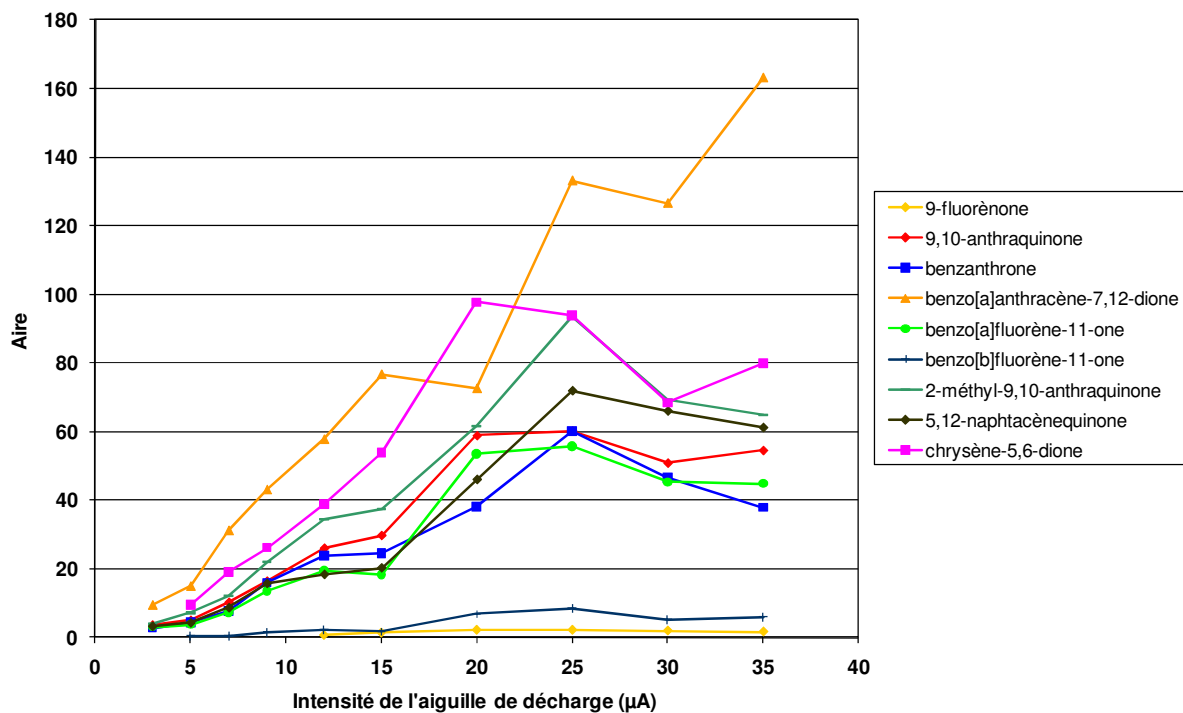
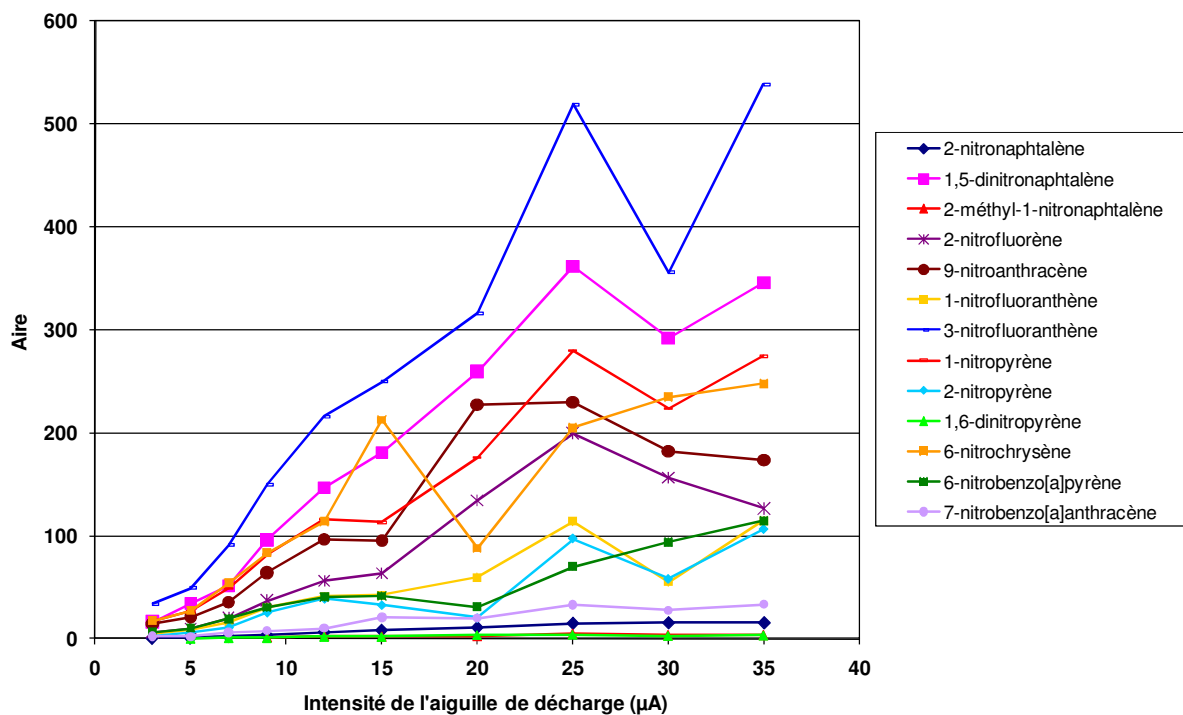
Douai, 2008-2009	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IP	Σ HAP
24/07/08-25/07/08	0,014	0,052	0,078	0,050	0,071	0,138	0,048	0,06	0,020	0,103	0,130	0,8
30/07/08-31/07/08	0,000	0,112	0,128	0,081	0,166	0,206	0,057	0,07	0,016	0,128	0,149	1,1
19/08/08-20/08/08	0,000	0,000	0,019	0,016	0,015	0,016	0,005	0,01	0,000	0,026	0,022	0,1
20/08/08-21/08/08	0,000	0,000	0,032	0,028	0,038	0,056	0,017	0,02	0,000	0,054	0,061	0,3
21/08/08-22/08/08	0,000	0,000	0,044	0,042	0,065	0,072	0,021	0,02	0,000	0,083	0,079	0,4
06/11/08-07/11/08	0,022	0,170	0,233	0,285	0,350	0,794	0,278	0,34	0,104	0,495	0,481	3,6
05/12/08-08/12/08	0,053	0,484	0,568	0,689	0,990	1,405	0,542	0,57	0,199	0,844	0,984	7,3
09/12/08-12/12/08	0,034	0,247	0,263	0,442	0,598	0,850	0,312	0,40	0,134	0,510	0,618	4,4
12/12/08-15/12/08	0,037	0,636	0,818	0,933	1,060	1,424	0,631	0,78	0,219	0,877	1,077	8,5
16/12/08-19/12/08	0,043	0,508	0,640	0,713	1,436	1,791	0,713	0,51	0,223	0,873	1,098	8,5
06/01/09-07/01/09	0,472	10,053	11,563	10,385	8,485	7,463	3,609	5,71	1,363	3,914	4,669	67,7
07/01/09-08/01/09	0,206	4,282	5,776	8,009	6,767	6,940	3,271	5,20	1,195	3,836	4,679	50,2
08/01/09-09/01/09	0,367	7,266	8,046	6,934	6,213	6,178	2,819	4,04	0,935	3,273	3,982	50,1
27/01/09-30/01/09	0,010	0,878	0,873	1,216	1,570	1,490	0,520	0,68	0,191	0,684	0,744	8,9
30/01/09-02/02/09	0,026	1,077	1,012	0,928	1,644	1,610	0,564	0,57	0,186	0,775	0,827	9,2
03/02/09-06/02/09	0,048	1,596	1,793	2,409	3,852	4,243	1,713	1,29	0,589	2,084	2,243	21,9
06/02/09-09/02/09	0,028	0,488	0,631	0,580	1,259	1,698	0,648	0,39	0,215	0,836	0,780	7,6
21/04/09-24/04/09	0,000	0,159	0,191	0,148	0,377	0,496	0,186	0,107	0,058	0,324	0,315	2,4
28/04/09-30/04/09	0,009	0,160	0,221	0,185	0,393	0,673	0,284	0,186	0,083	0,334	0,355	2,9
05/05/09-07/05/09	0,000	0,000	0,036	0,055	0,109	0,078	0,028	0,023	0,002	0,054	0,056	0,4
12/05/09-15/05/09	0,008	0,050	0,078	0,073	0,160	0,252	0,085	0,053	0,023	0,142	0,141	1,1
15/05/09-18/05/09	0,006	0,022	0,034	0,020	0,041	0,064	0,021	0,023	0,002	0,047	0,057	0,3
02/06/09-05/06/09	0,012	0,048	0,052	0,040	0,093	0,102	0,031	0,041	0,005	0,136	0,092	0,7
05/06/09-08/06/09	0,011	0,051	0,047	0,034	0,086	0,098	0,033	0,028	0,008	0,066	0,067	0,5
26/06/09-29/06/09	-	0,080	0,077	0,049	0,117	0,158	0,054	0,060	0,012	0,136	0,110	0,9
30/06/09-03/07/09	-	0,067	0,053	0,022	0,071	0,076	0,023	0,022	0,002	0,050	0,038	0,4
04/08/09-07/08/09	-	0,089	0,092	0,032	0,079	0,128	0,040	0,037	0,009	0,149	0,093	0,7
11/08/09-14/08/09	0,005	0,060	0,072	0,050	0,101	0,126	0,043	0,057	0,007	0,126	0,088	0,7
14/08/09-17/08/09	-	0,013	0,022	0,022	0,041	0,027	0,008	0,007	-	0,035	0,030	0,2
25/08/09-28/08/09	-	0,026	0,040	0,028	0,055	0,044	0,015	0,015	-	0,046	0,045	0,3

Annexe 6 : Influence de la concentration en acide formique présent dans la voie A sur les aires des signaux des dérivés nitrés et oxygénés des HAP

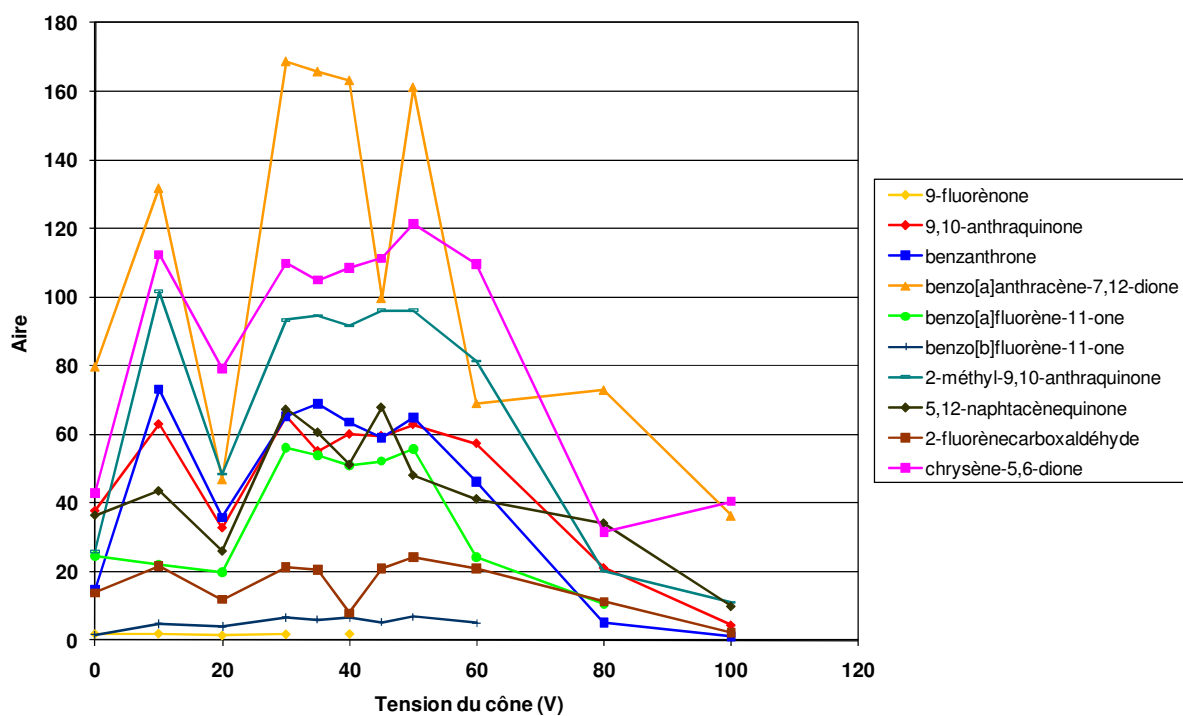
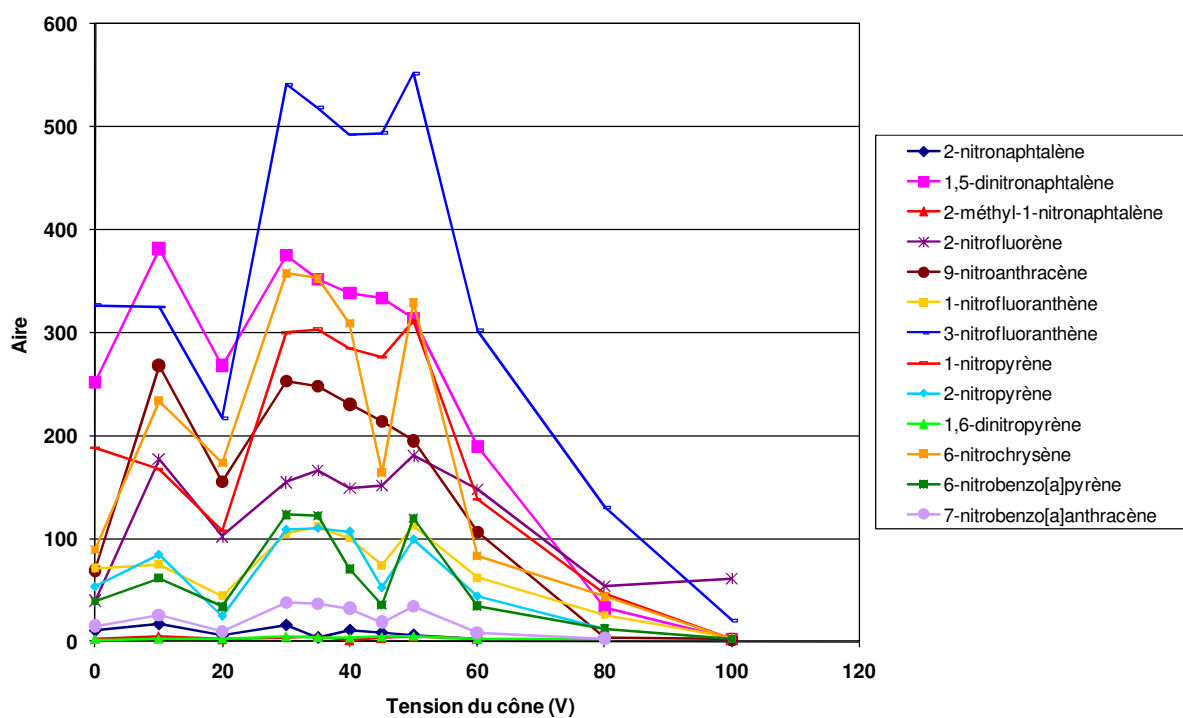


Annexe 7 : Optimisation des différents paramètres MS pour la caractérisation des dérivés nitrés et oxygénés des HAP par UPLC/APCI/TOF-MS

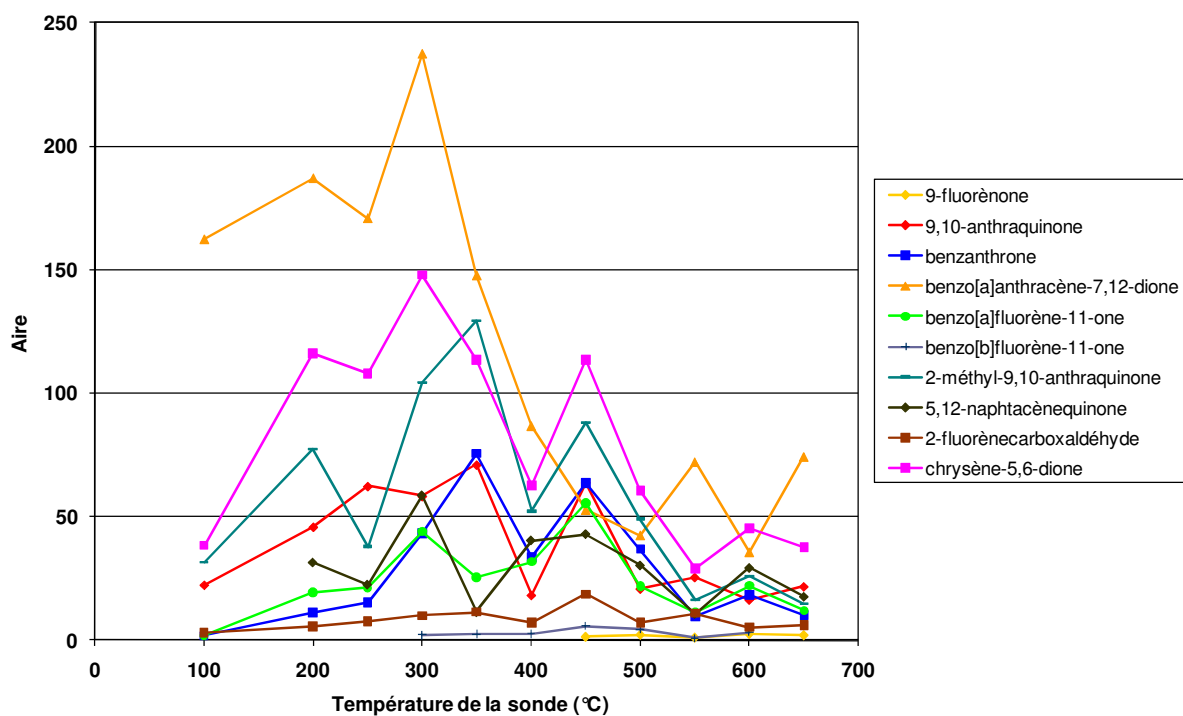
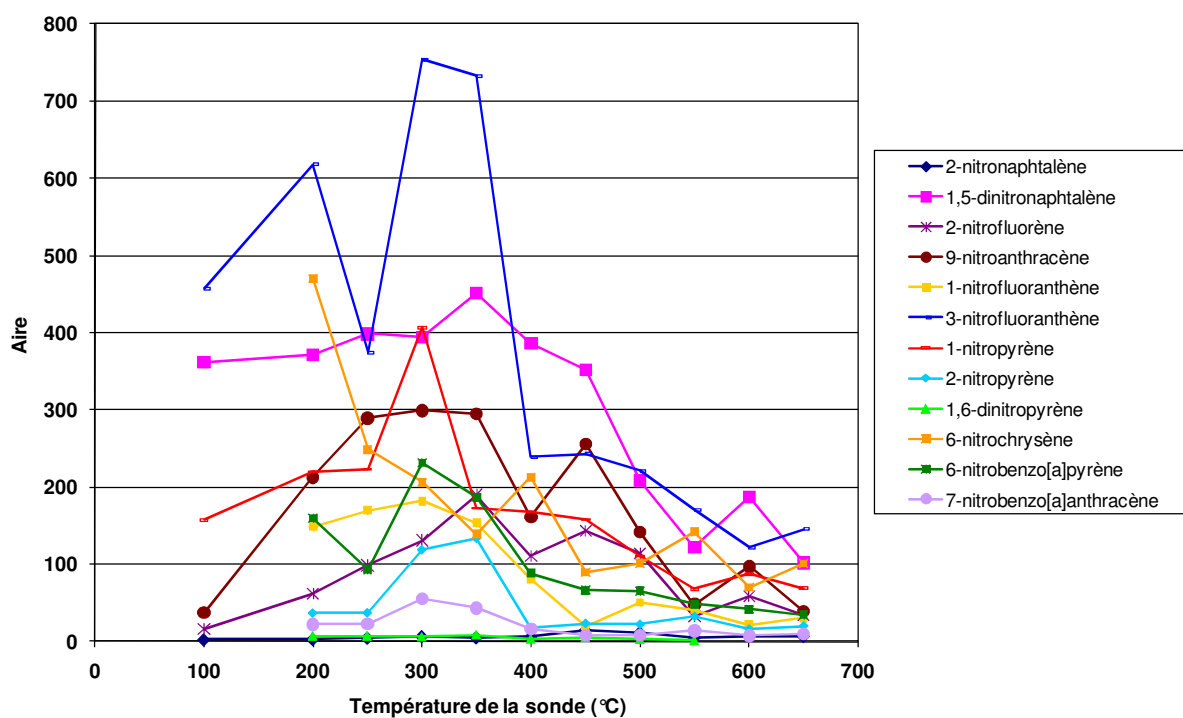
Influence de l'intensité de l'aiguille de décharge



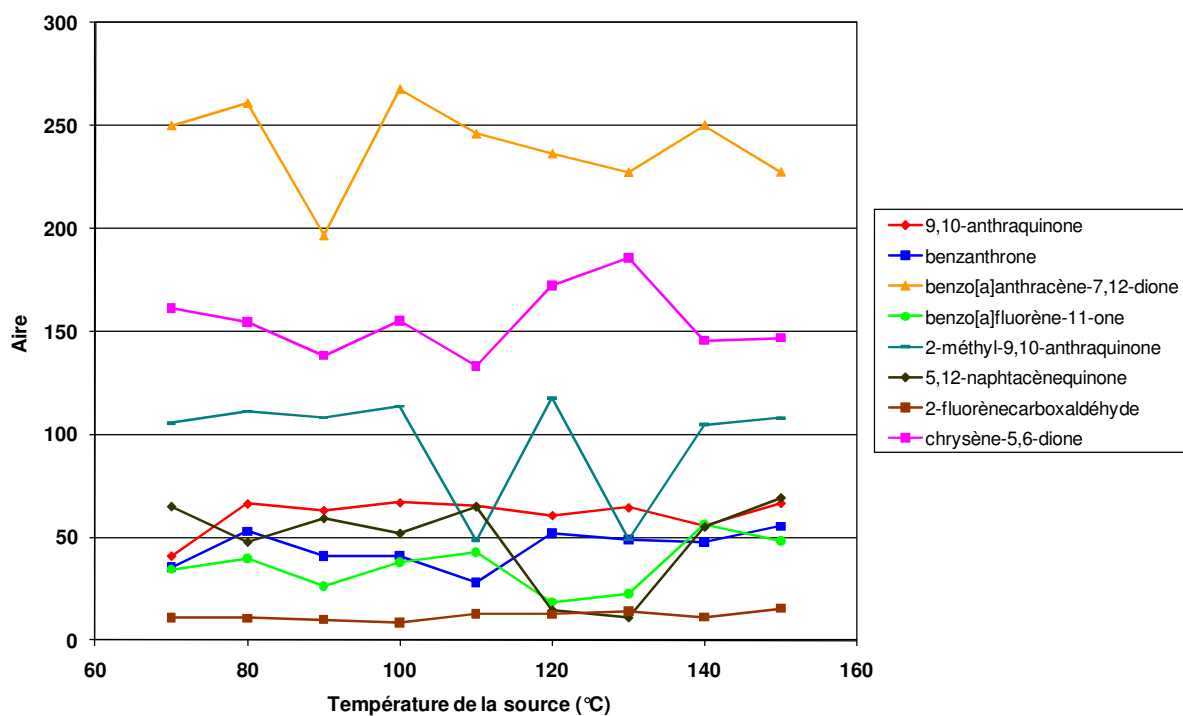
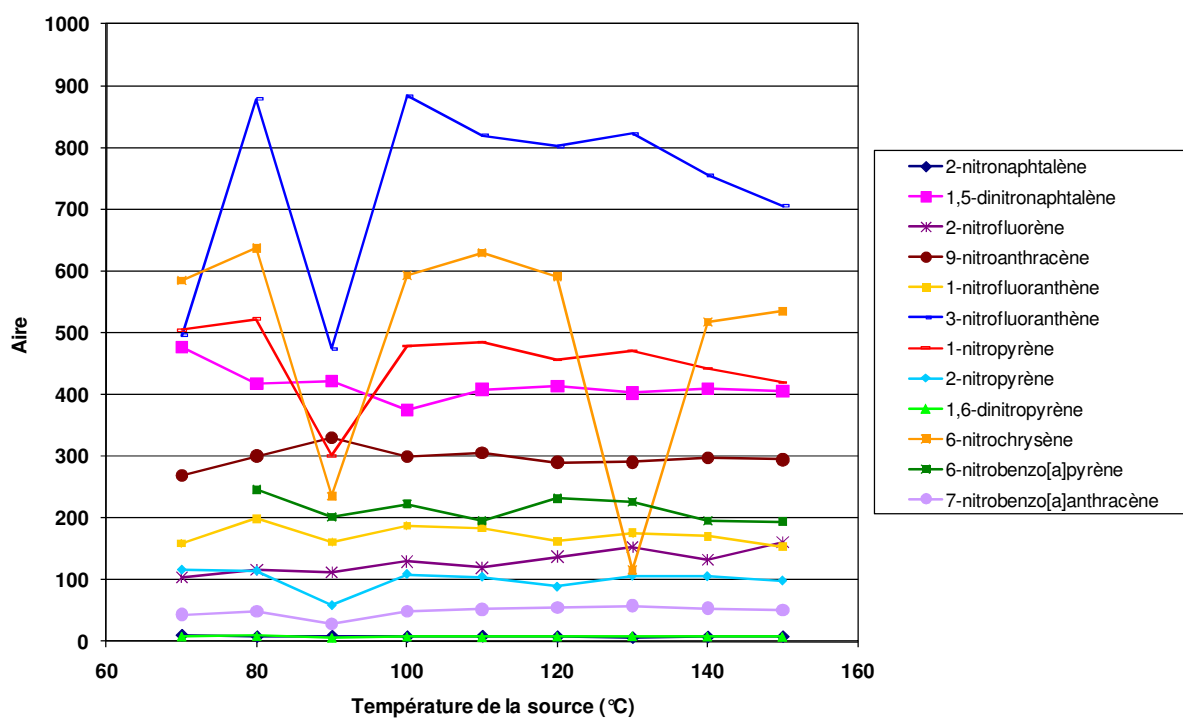
Influence de la tension appliquée sur le cône



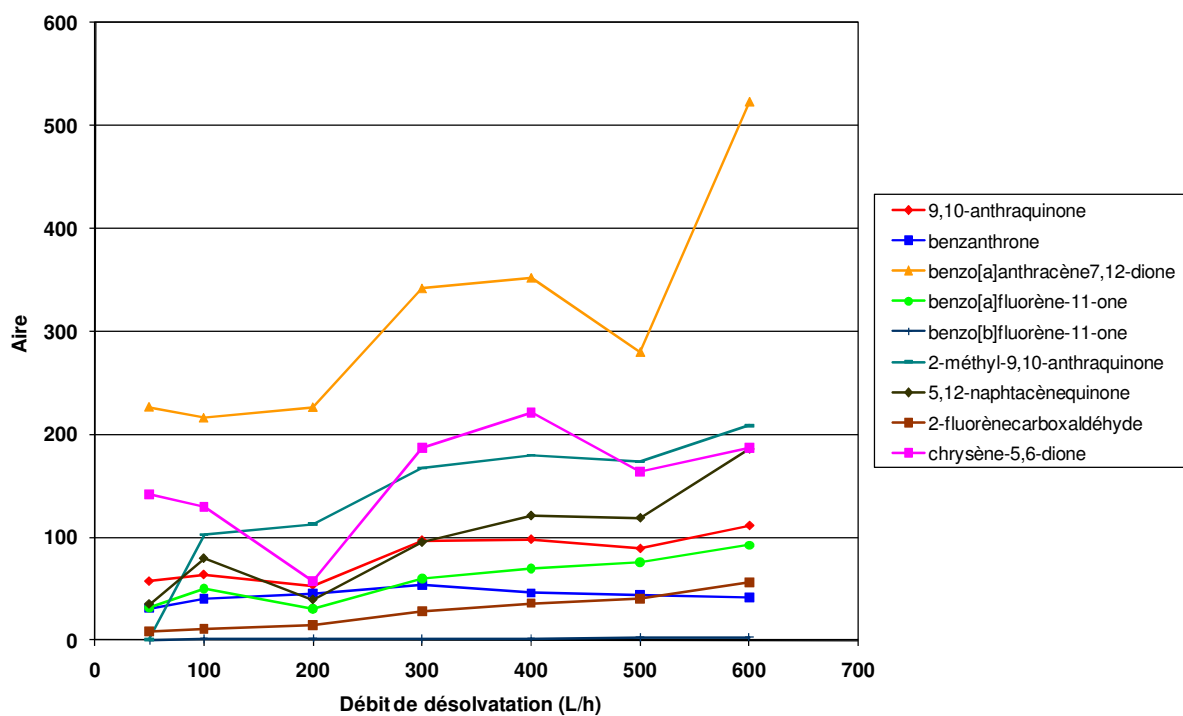
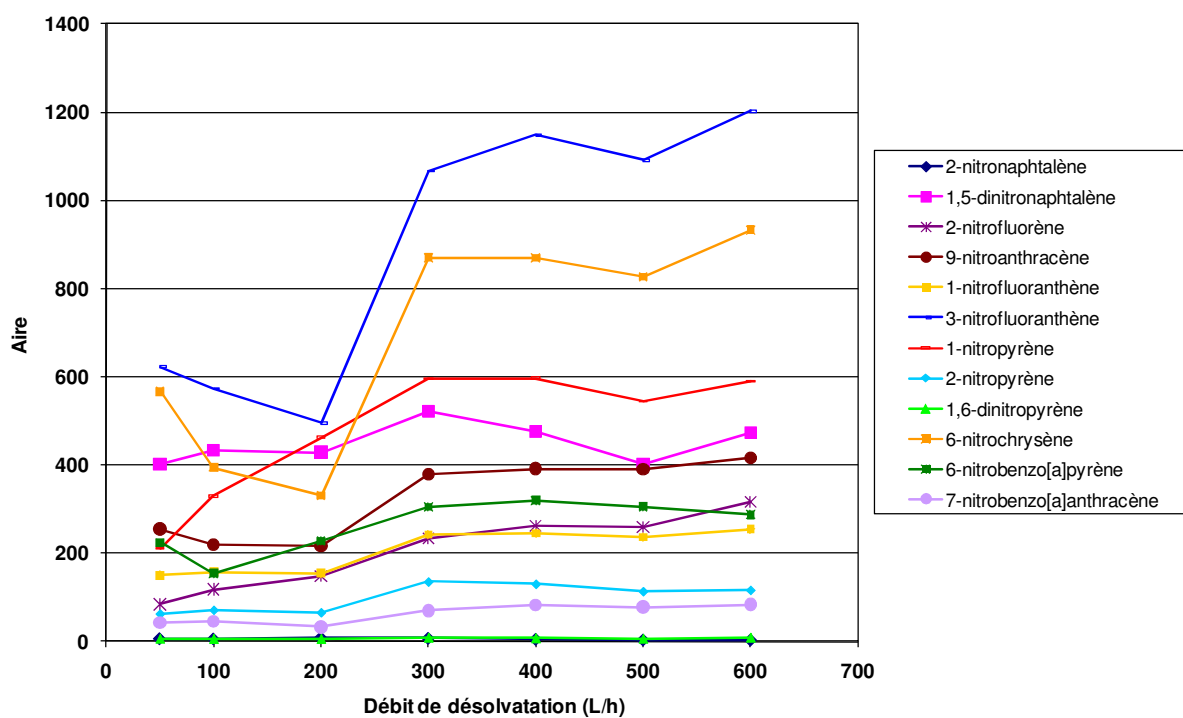
Influence de la température de la sonde APCI



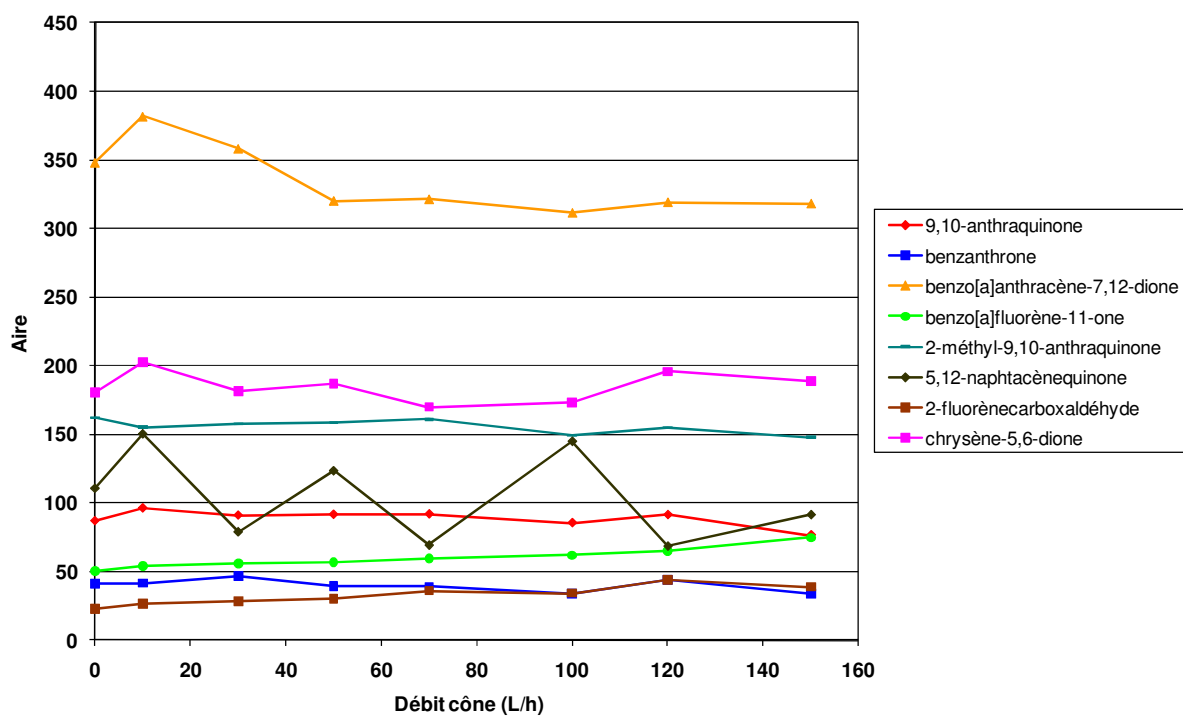
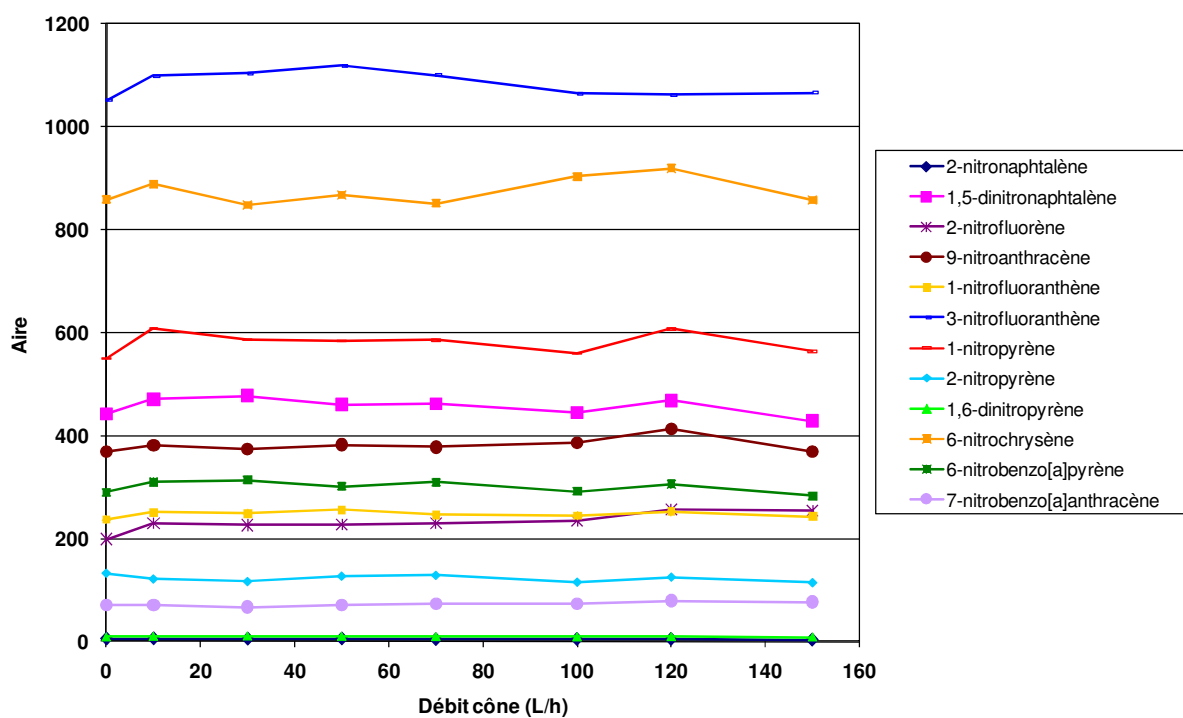
Influence de la température de la source



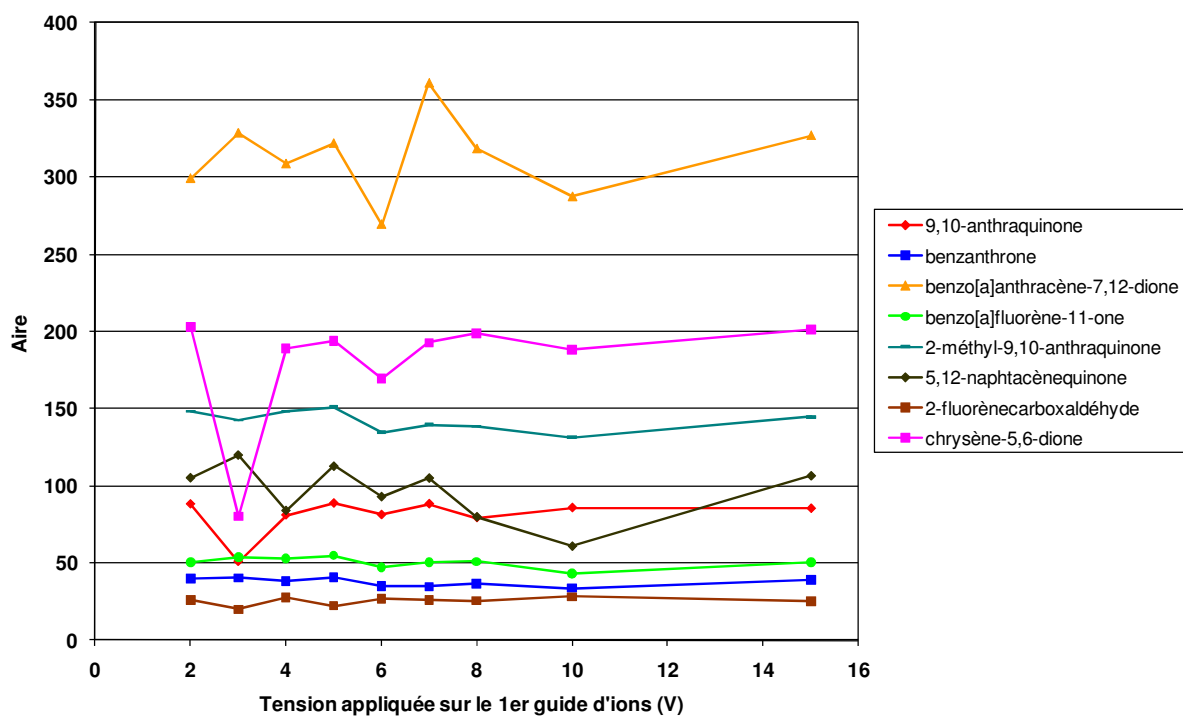
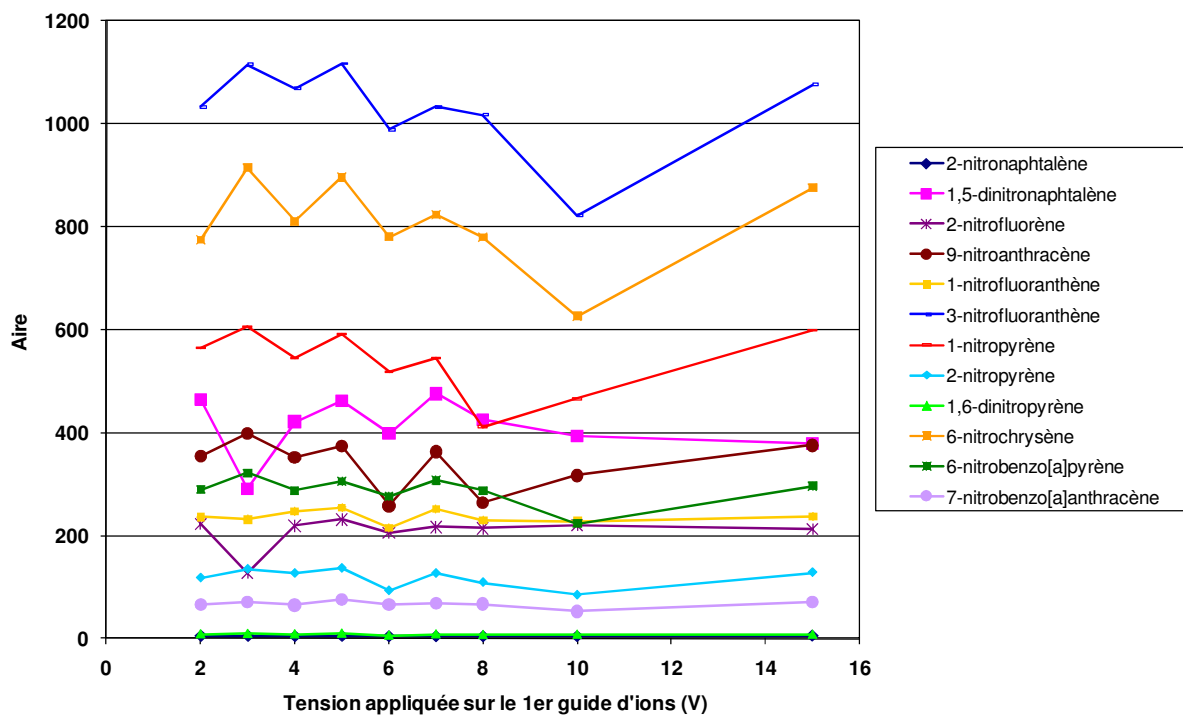
Influence du débit de gaz de désolvatation



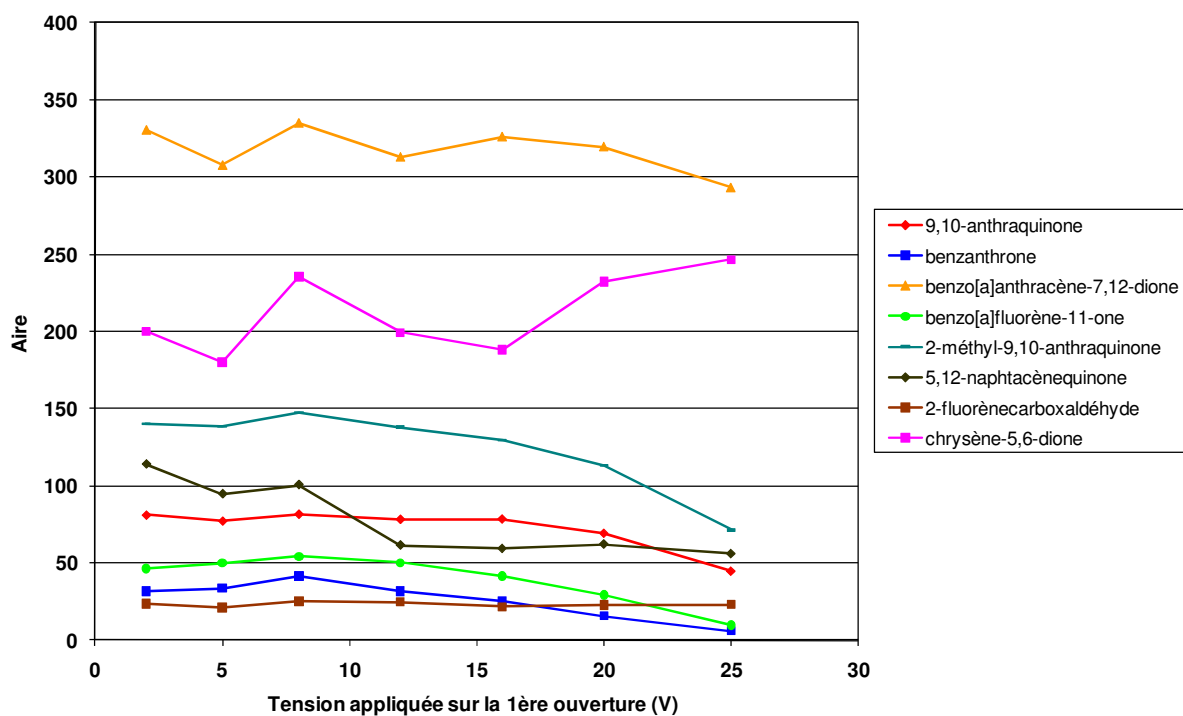
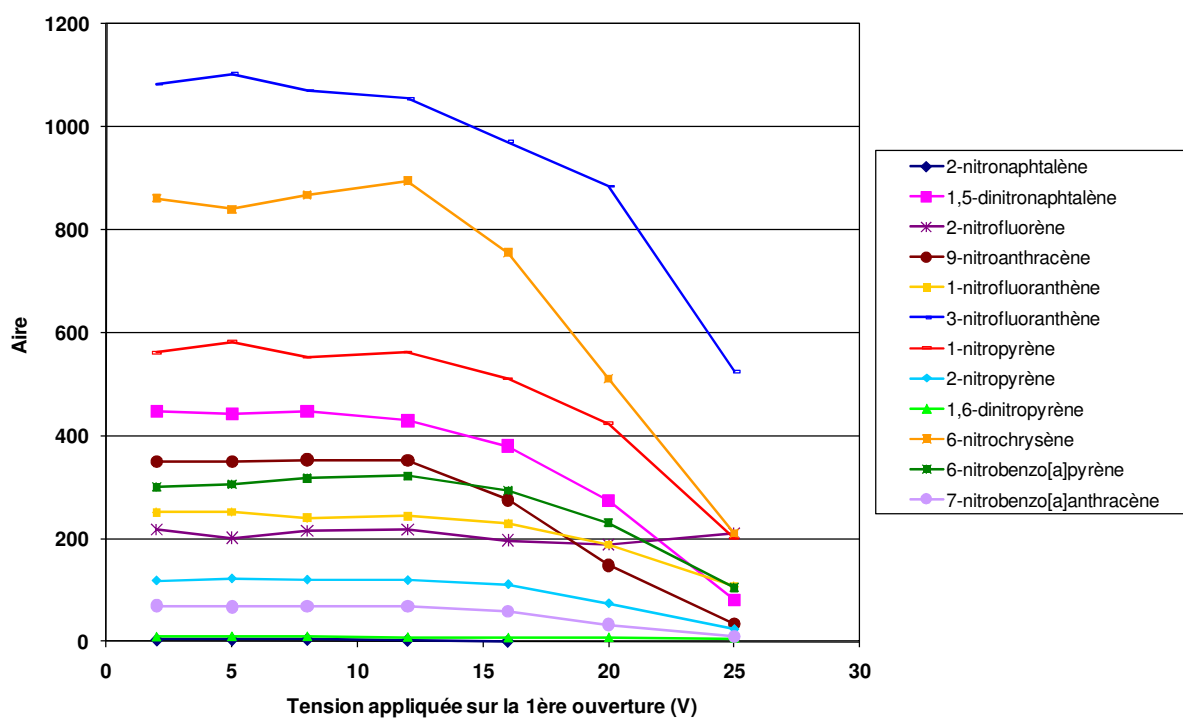
Influence du débit de gaz au niveau du cône



Influence de la tension appliquée sur le 1^{er} guide d'ions



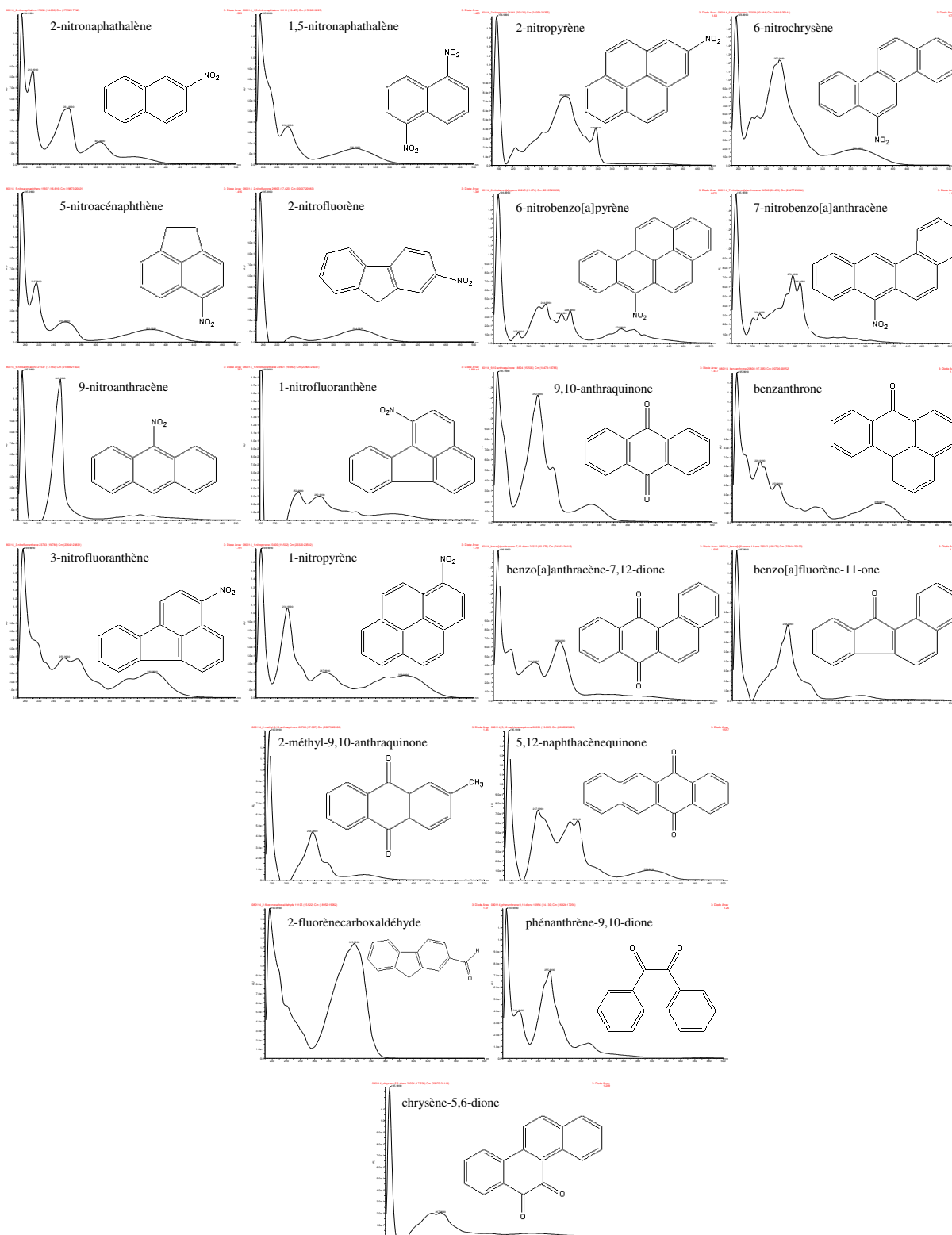
Influence de la tension appliquée sur la 1^{ère} ouverture



Annexe 8 : Ionisation des N- et OHAP en APCI
Fragments observés dans des conditions de pseudo MS/MS

Analytes	Masse molaire (Da)	Ions (Da)	Fragments	Mécanisme(s) possible(s)
NHAP				
2-nitronaphtalène	173,0477	173,0466	[M] ⁻	Capture d'un électron
1,5-dinitronaphtalène	218,0328	218,0331	[M] ⁻	Capture d'un électron
		202,0366	[M-16] ⁻	Perte de O
		188,0335	[M-30] ⁻	Perte de NO ou réduction
		158,0374	[M-60] ⁻	Perte de 2 NO ou réduction
5-nitroacénaphthène	199,0633	198,0531	[M-H] ⁻	Perte d'un proton
		181,0519	[M-2H-O] ⁻	?
		167,0490	[M-2H-30] ⁻	?
		210,0546	[M-H] ⁻	Perte d'un proton
2-nitrofluorène	211,0633	180,0568	[M-H-30] ⁻	Perte de NO ou réduction et perte d'un proton
		223,0619	[M] ⁻	Capture d'un électron
9-nitroanthracène	223,0633	193,0643	[M-30] ⁻	Perte de NO ou réduction
		247,0662	[M] ⁻	Capture d'un électron
1-nitrofluoranthène	247,0633	231,0682	[M-16] ⁻	Perte de O
		217,0656	[M-30] ⁻	Perte de NO ou réduction
		247,0631	[M] ⁻	Capture d'un électron
3-nitrofluoranthène	247,0633	231,0685	[M-16] ⁻	Perte de O
		217,0654	[M-30] ⁻	Perte de NO ou réduction
		247,0596	[M] ⁻	Capture d'un électron
1-nitropyrene	247,0633	231,0677	[M-16] ⁻	Perte de O
		217,0642	[M-30] ⁻	Perte de NO ou réduction
		247,0648	[M] ⁻	Capture d'un électron
2-nitropyrene	247,0633	231,0676	[M-16] ⁻	Perte de O
		217,0650	[M-30] ⁻	Perte de NO ou réduction
		273,0776	[M] ⁻	Capture d'un électron
6-nitrochrysène	273,0790	257,0839	[M-16] ⁻	Perte de O
		243,0812	[M-30] ⁻	Perte de NO ou réduction
		297,0778	[M] ⁻	Capture d'un électron
6-nitrobenzo[a]pyrène	297,0790	281,0826	[M-16] ⁻	Perte de O
		267,0795	[M-30] ⁻	Perte de NO ou réduction
		273,0786	[M] ⁻	Capture d'un électron
7-nitrobenzo[a]anthracène	273,0790	257,0834	[M-16] ⁻	Perte de O
		243,0802	[M-30] ⁻	Perte de NO ou réduction
		OHAP		
9,10-anthraquinone	208,0524	208,0507	[M] ⁻	Capture d'un électron
benzanthrone	230,0732	230,0763	[M] ⁻	Capture d'un électron
benzo[a]anthracène-7,12-dione	258,0681	258,0685	[M] ⁻	Capture d'un électron
benzo[a]fluorène-11-one	230,0732	230,0676	[M] ⁻	Capture d'un électron
2-méthyl-9,10-anthraquinone	222,0681	222,0669	[M] ⁻	Capture d'un électron
5,12-naphthacènequinone	258,0681	258,0707	[M] ⁻	Capture d'un électron
2-fluorèncarboxaldéhyde	194,0732	193,0638	[M-H] ⁻	Perte d'un proton
phénanthrène-9,10-dione	208,0524	208,0563	[M] ⁻	Capture d'un électron
chrysène-5,6-dione	257,0603	258,0655	?	Capture d'un proton et perte d'un électron ?

Annexe 9 : Spectres UV des dérivés nitrés et oxygénés des HAP



Longueurs d'onde d'absorption UV maximale des N- et OHAP

NHAP	λ_{abs} (nm)	OHAP	λ_{abs} (nm)
2-nitronaphtalène	211	9,10-anthraquinone	253
1,5-dinitronaphtalène	235	benzanthrone	229
5-nitroacénaphthène	216	benzo[a]anthracène-7,12-dione	284
2-nitrofluorène	335	benzo[a]fluorène-11-one	269
9-nitroanthracène	250	2-méthyl-9,10-anthraquinone	257
1-nitrofluoranthène	253	5,12-naphthacènequinone	238
3-nitrofluoranthène	226	2-fluorènegarboxaldéhyde	316
1-nitropyrene	235	phénanthrène-9,10-dione	256
2-nitropyrene	293	chrysène-5,6-dione	268
6-nitrochrysène	258		
6-nitrobenzo[a]pyrène	265		
7-nitrobenzo[a]anthracène	277		

Annexe 10 : Matrice d'expériences pour l'optimisation de l'extraction par liquide pressurisé des dérivés nitrés et oxygénés des HAP

Essais		1_1	2	3	4	5	6	1_2	7	8	9	10	11	1_3	12	13	14	15	16	1_4	
Facteurs	a ₁	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
	a ₂	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	
	a ₃	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	
	a ₄	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	1	-1
	a ₅	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	
Rendements d'extraction (%)	1 ^a	105	88	111	98	90	76	86	99	91	99	102	98	88	98	86	100	92	89	87	
	6	108	110	102	97	103	93	128	82	107	90	108	110	102	97	103	93	128	82	107	
	7	102	94	107	108	102	105	98	102	90	103	96	104	91	115	93	104	101	89	88	
	8	104	110	125	121	104	118	107	123	105	105	122	116	98	139	116	128	118	122	97	
	9	118	105	114	103	99	100	118	109	91	96	116	104	103	111	107	107	98	92	93	
	11	110	103	116	120	119	115	112	121	115	111	118	111	107	126	113	113	113	119	102	
	14	104	100	122	102	90	66	99	94	94	101	100	109	91	106	101	99	95	102	91	
	15	116	103	115	102	93	62	113	105	89	102	112	106	94	117	97	95	101	98	88	
	17	128	119	123	112	109	125	126	113	105	109	116	118	110	118	114	113	124	125	106	
	19	108	93	119	104	94	63	103	90	101	104	105	104	96	109	104	98	96	100	98	
	20	121	106	123	113	103	70	121	106	104	111	113	119	103	114	110	111	106	109	101	
21	111	96	114	112	92	69	116	95	108	105	111	111	102	118	111	104	106	112	101		

^a les numéros de la colonne se réfèrent à l'ordre d'élution des analytes du chromatogramme de la Figure 39.

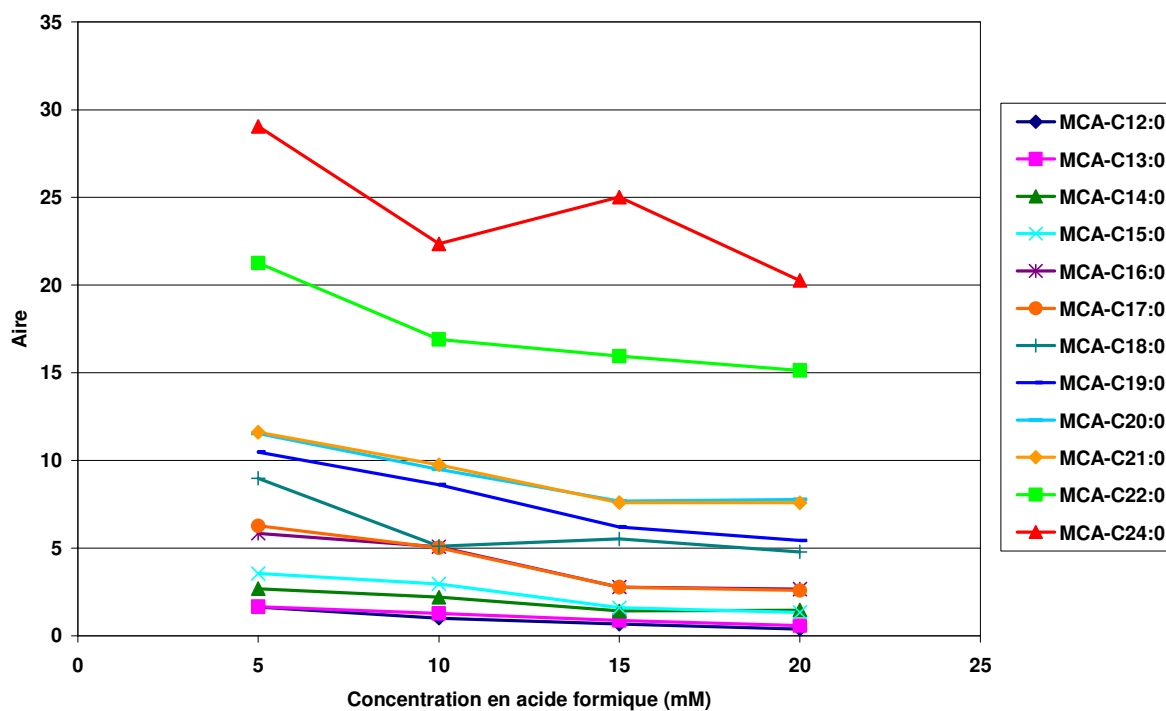
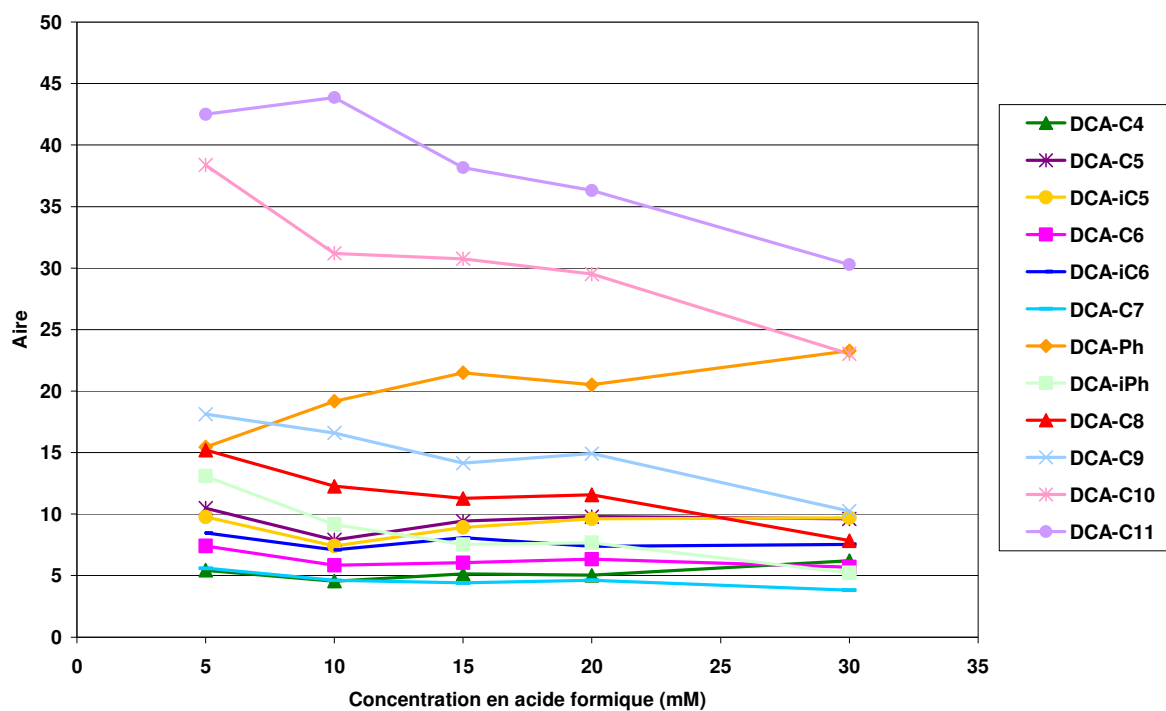
a₁ : température ; a₂ : pression ; a₃ : durée de la phase statique ; a₄ : volume de rinçage ; a₅ : temps de purge.

Annexe 11 : Caractéristiques physico-chimiques des acides carboxyliques

Abréviation	Nom usuel	Nom IUPAC	Formule chimique semi-développée	pKa		Réf.
				valeur		
MCA						
MCA-C _{12:0}	acide laurique	acide dodécanoïque	H ₃ C-(CH ₂) ₁₀ -COOH	4,9		1
MCA-C _{13:0}	acide tridécylique	acide tridécanoïque	H ₃ C-(CH ₂) ₁₁ -COOH			
MCA-C _{14:0}	acide myristique	acide tétradécanoïque	H ₃ C-(CH ₂) ₁₂ -COOH			
MCA-C _{15:0}	acide pentadécylique	acide pentadécanoïque	H ₃ C-(CH ₂) ₁₃ -COOH			
MCA-C _{16:0}	acide palmitique	acide hexadécanoïque	H ₃ C-(CH ₂) ₁₄ -COOH	4,9		1
MCA-C _{17:0}	acide margarique	acide heptadécanoïque	H ₃ C-(CH ₂) ₁₅ -COOH			
MCA-C _{18:0}	acide stéarique	acide octadécanoïque	H ₃ C-(CH ₂) ₁₆ -COOH	4,9		1
MCA-C _{19:0}	acide nonadécylique	acide nonadécanoïque	H ₃ C-(CH ₂) ₁₇ -COOH			
MCA-C _{20:0}	acide arichidique	acide eicosanoïque	H ₃ C-(CH ₂) ₁₈ -COOH			
MCA-C _{21:0}	-	acide heneicosanoïque	H ₃ C-(CH ₂) ₁₉ -COOH			
MCA-C _{22:0}	acide béhénique	acide docosanoïque	H ₃ C-(CH ₂) ₂₀ -COOH			
MCA-C _{23:0}	-	acide tricosanoïque	H ₃ C-(CH ₂) ₂₁ -COOH			
MCA-C _{24:0}	acide lignocérique	acide tétracosanoïque	H ₃ C-(CH ₂) ₂₂ -COOH			
MCA-C _{26:0}	acide cérotique	acide hexacosanoïque	H ₃ C-(CH ₂) ₂₄ -COOH			
MCA-C _{27:0}	-	acide heptacosanoïque	H ₃ C-(CH ₂) ₂₅ -COOH			
MCA-C _{28:0}	acide montanique	acide octacosanoïque	H ₃ C-(CH ₂) ₂₆ -COOH			
MCA-Bz	-	acide benzoïque	C ₆ H ₅ -COOH	4,19		1
DCA						
DCA-cisC ₄	acide maléique	acide (Z)-but-2-èn-1,4-dioïque	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	1,92 ; 6,23		1
DCA-transC ₄	acide fumarique	acide (E)-but-2-èn-1,4-dioïque	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	3,03 ; 4,38		1
DCA-C ₄	acide succinique	acide butanedioïque	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	4,20 ; 5,63		1
DCA-iC ₄	acide méthylmalonique	acide méthylpropanedioïque	HOOC-CH(CH ₃)-COOH			
DCA-C ₅	acide glutarique	acide pentanedioïque	HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	4,34 ; 5,27		1
DCA-iC ₅	acide méthylsuccinique	acide méthylbutanedioïque	HOOC-CH ₂ -CH(CH ₃)-COOH			
DCA-C ₆	acide adipique	acide hexanedioïque	(CH ₂) ₄ -(COOH) ₂	4,44 ; 5,44		1
DCA-iC ₆	acide 2-méthylglutarique	acide 2-méthylpentanedioïque	HOOC-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-COOH			
DCA-C ₇	acide pimélique	acide heptanedioïque	HOOC-(CH ₂) ₅ -COOH	4,48 ; 5,42		2
DCA-Ph	acide phtalique	acide benzène-1,2-dicarboxylique	C ₆ H ₄ -(COOH) ₂			
DCA-iPh	acide isophtalique	acide benzène-1,3-dicarboxylique	C ₆ H ₄ -(COOH) ₂			
DCA-C ₈	acide subérique	acide octanedioïque	HOOC-(CH ₂) ₆ -COOH	4,52 ; 5,40		2
DCA-C ₉	acide azélaïque	acide nonanedioïque	HOOC-(CH ₂) ₇ -COOH	4,55 ; 5,41		2
DCA-C ₁₀	acide sébacique	acide décanedioïque	HOOC-(CH ₂) ₈ -COOH	4,59 ; 5,59		1
DCA-C ₁₁	-	acide hendécanedioïque	HOOC-(CH ₂) ₉ -COOH			
DCA-C ₁₂	-	acide dodécanedioïque	HOOC-(CH ₂) ₁₀ -COOH			

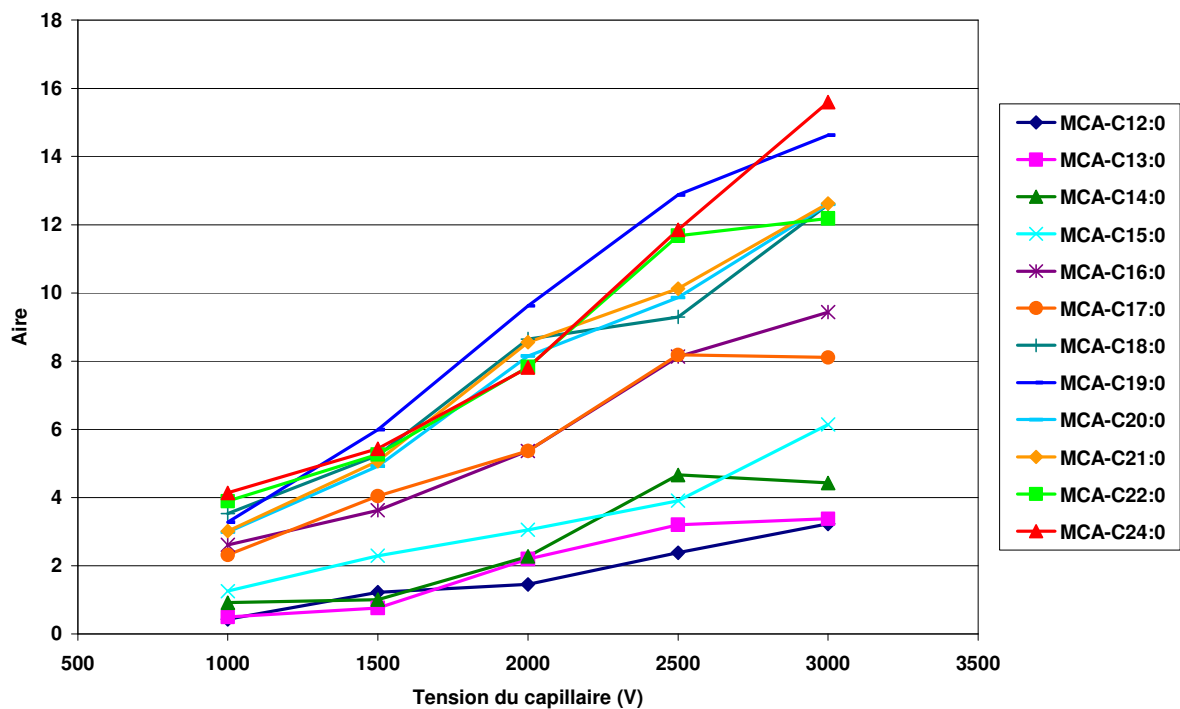
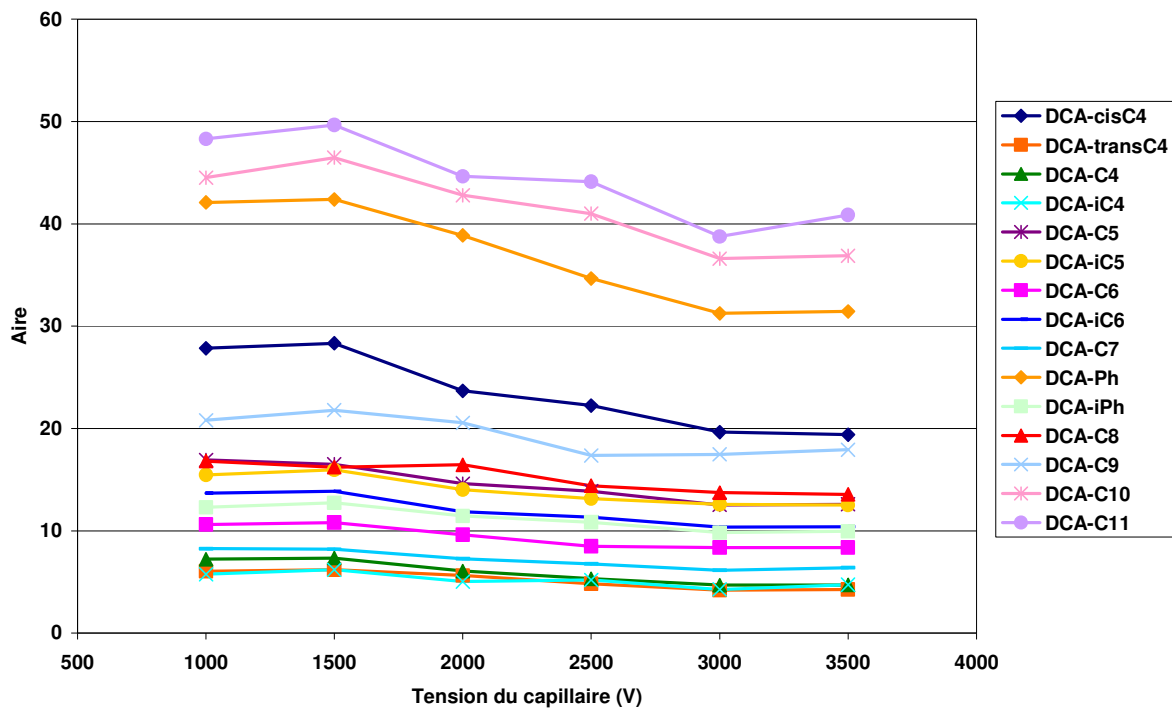
¹Wermuth & Stahl (2002) ; ²Braude & Nachod (1955)

Annexe 12 : Influence de la concentration en acide formique dans la voie A sur l'aire des signaux des acides carboxyliques

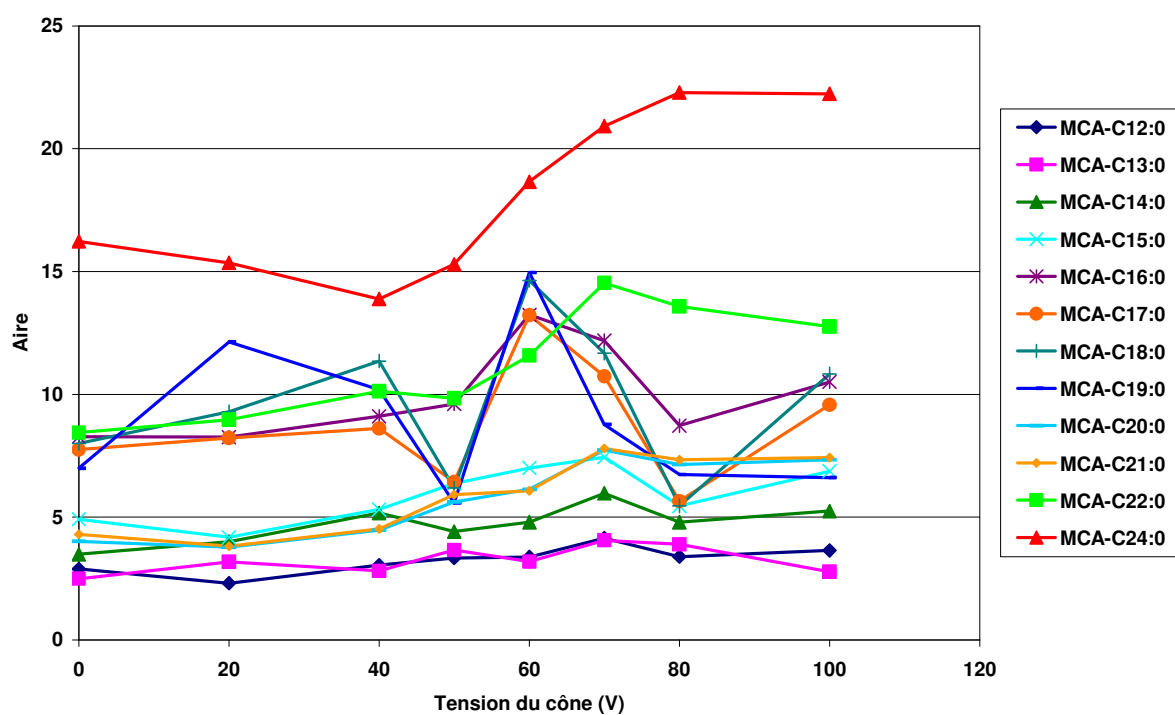
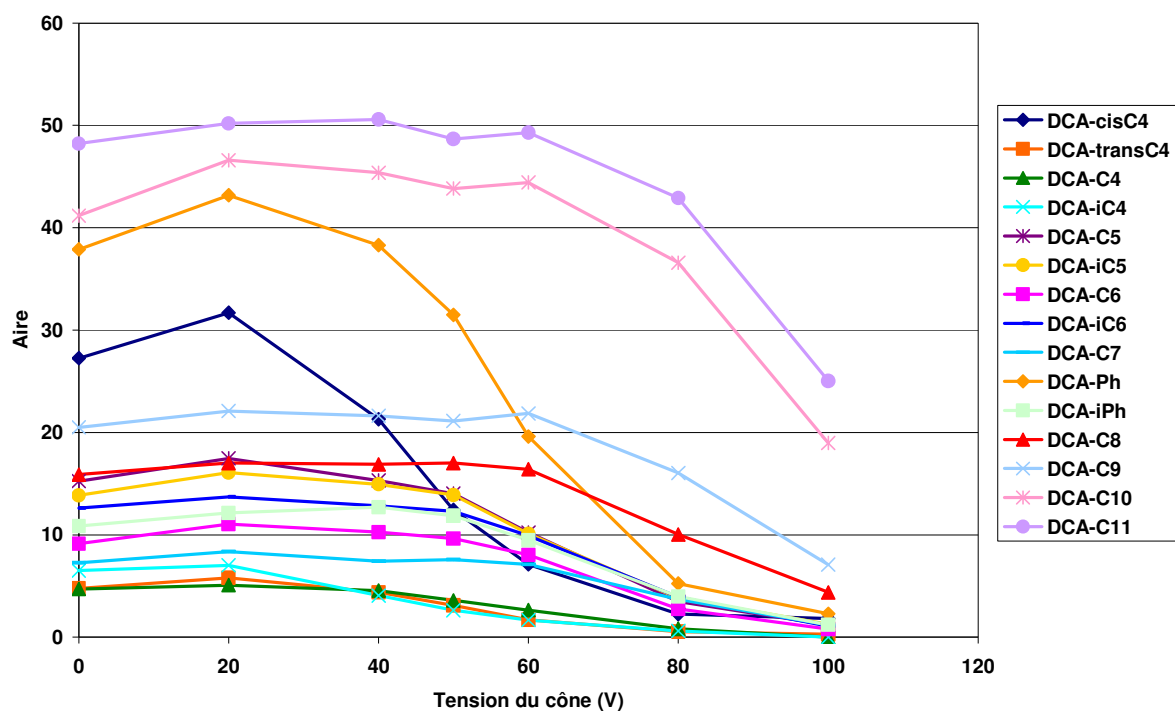


Annexe 13 : Optimisation des différents paramètres MS pour la caractérisation des acides carboxyliques par UPLC/ES/TOF-MS

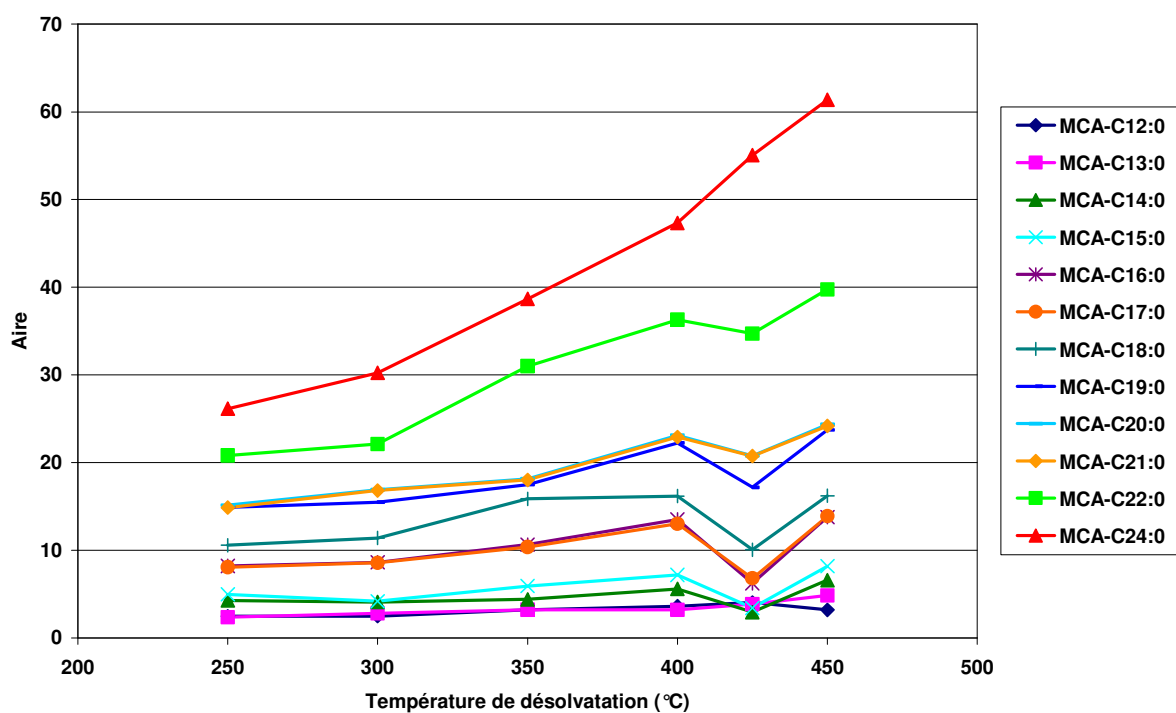
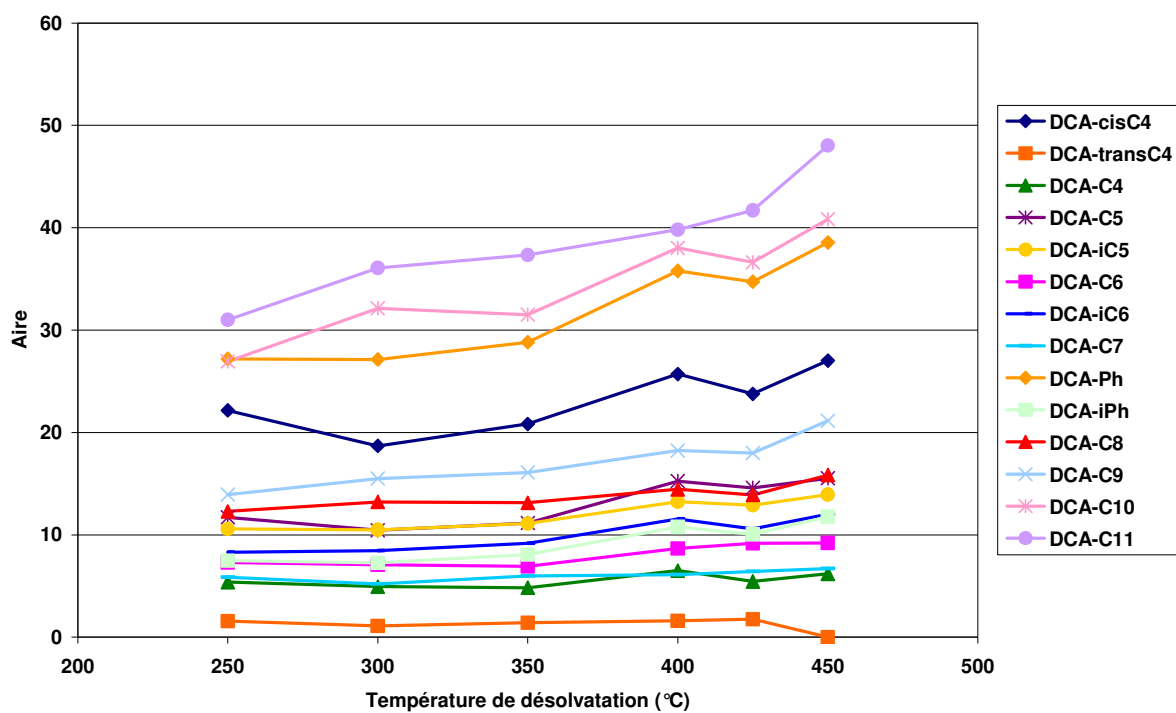
Influence de la tension du capillaire



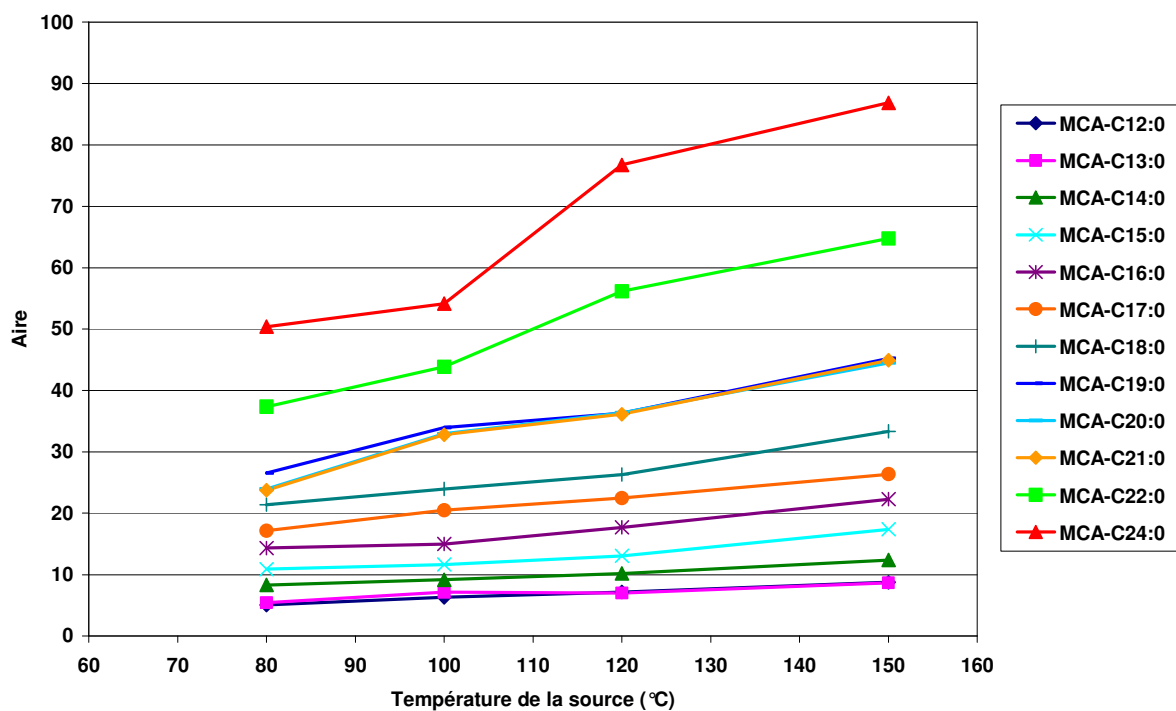
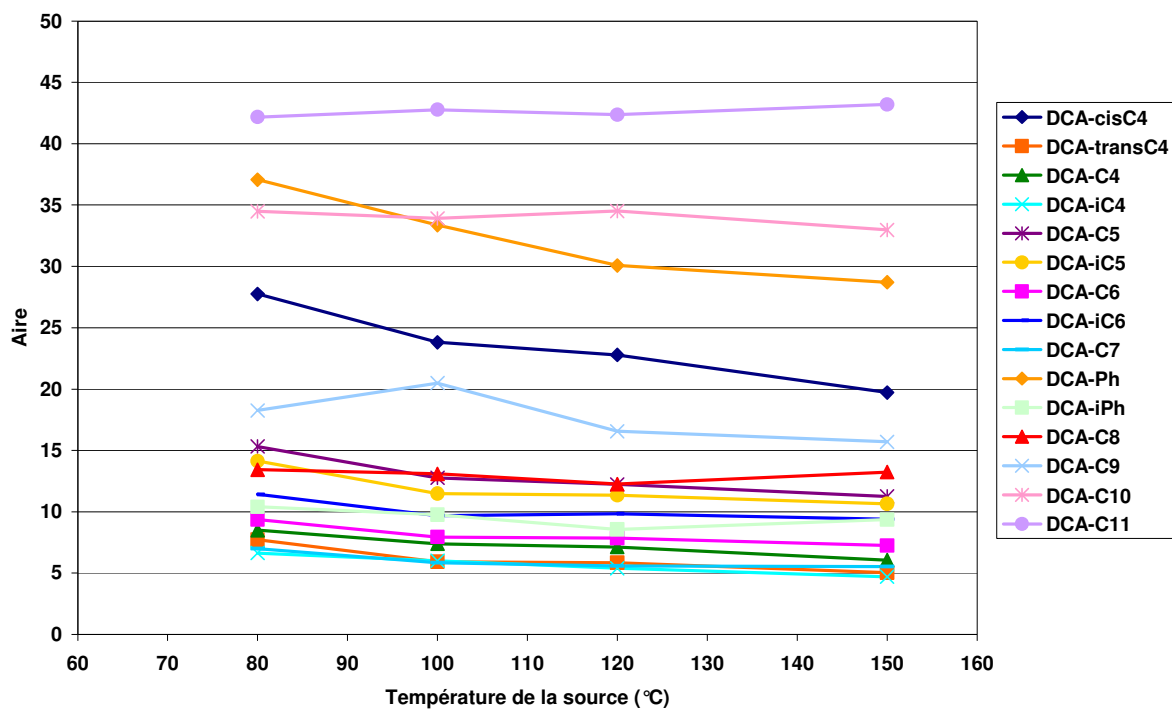
Influence de la tension du cône



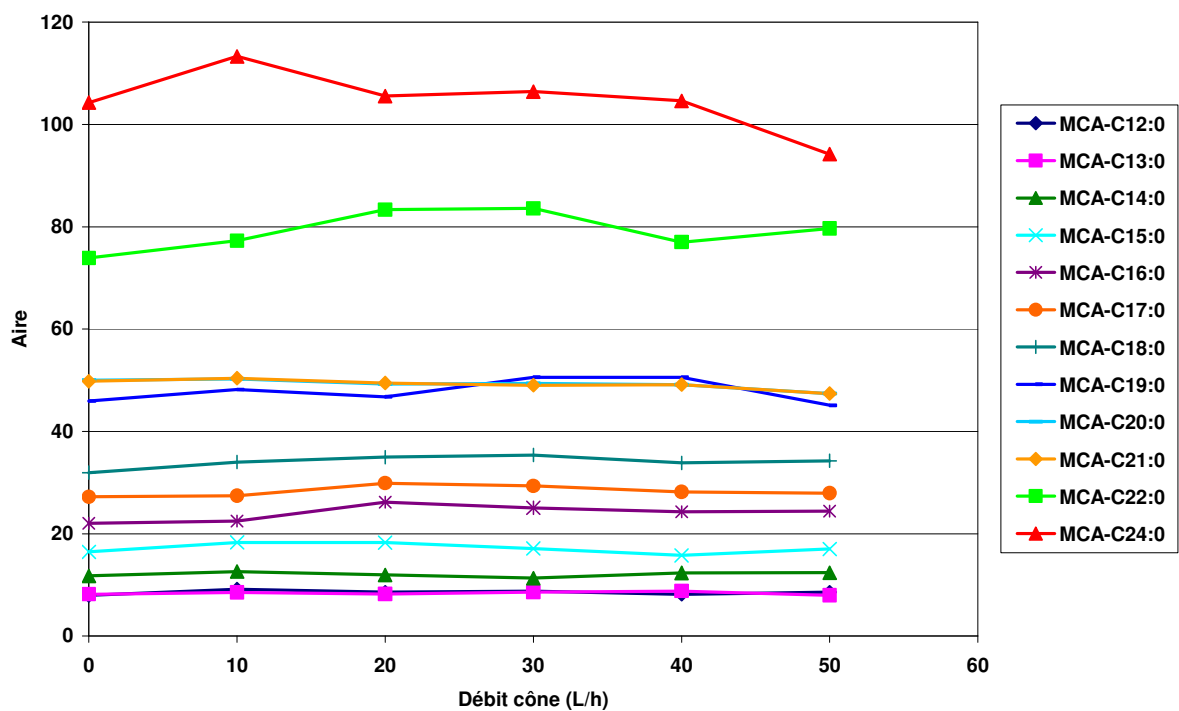
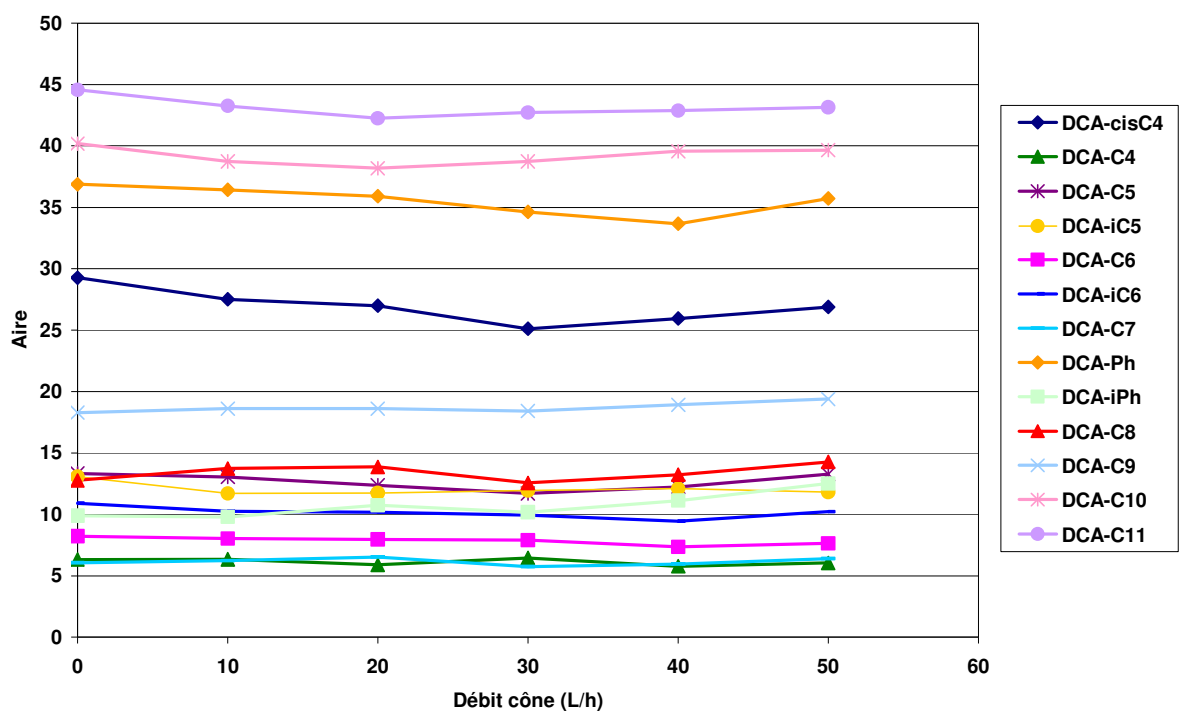
Influence de la température de désolvatation



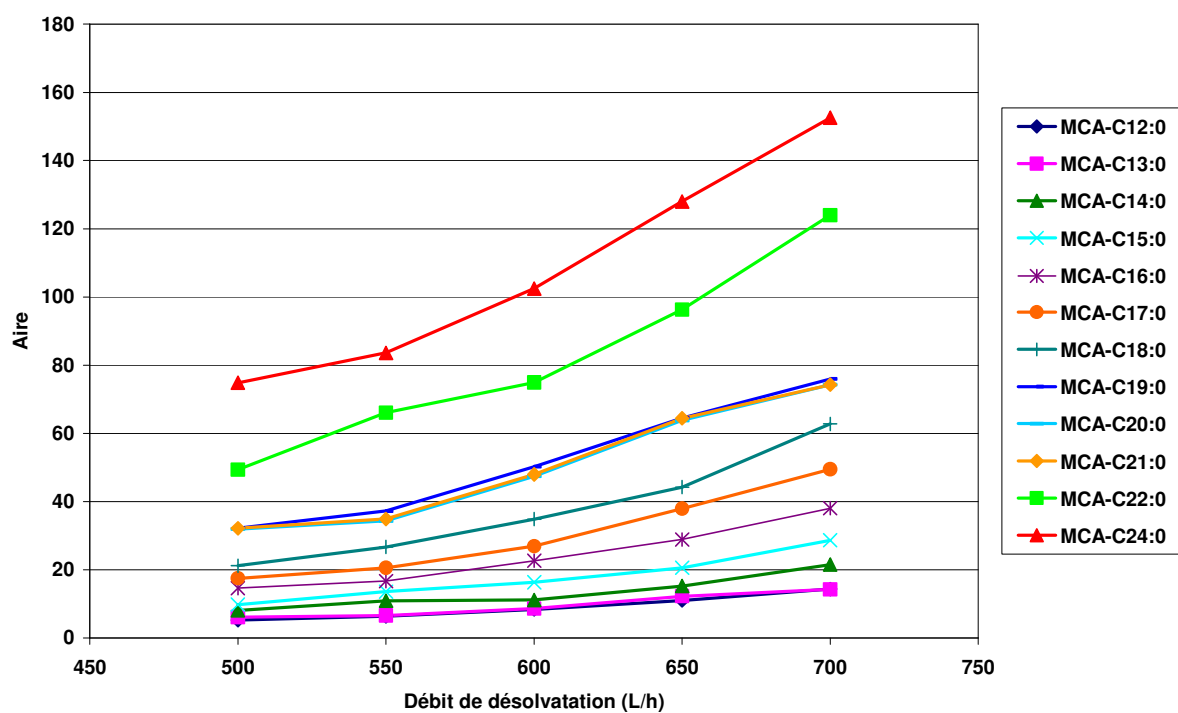
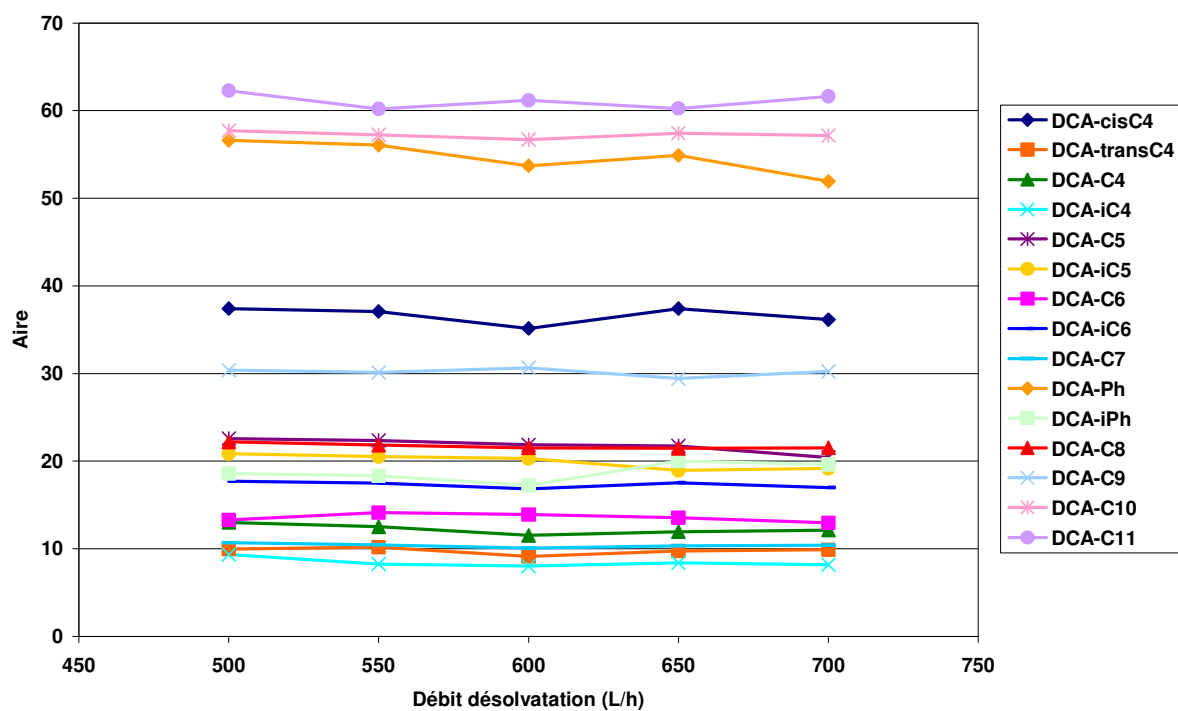
Influence de la température de la source



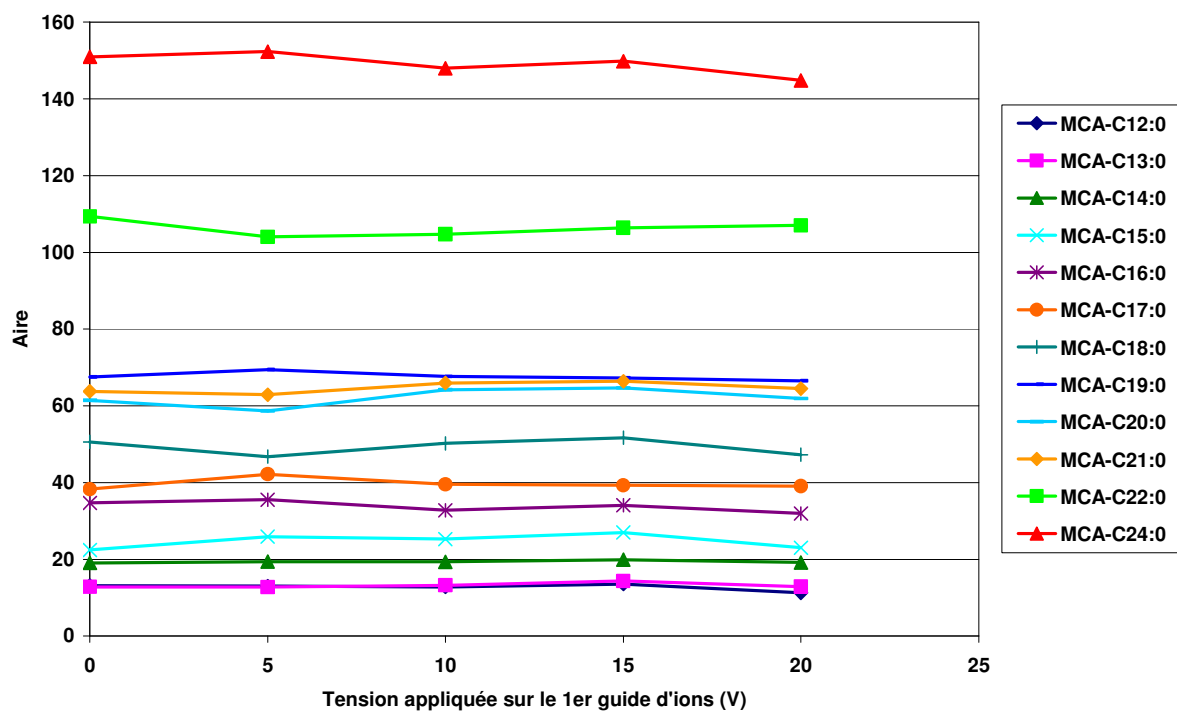
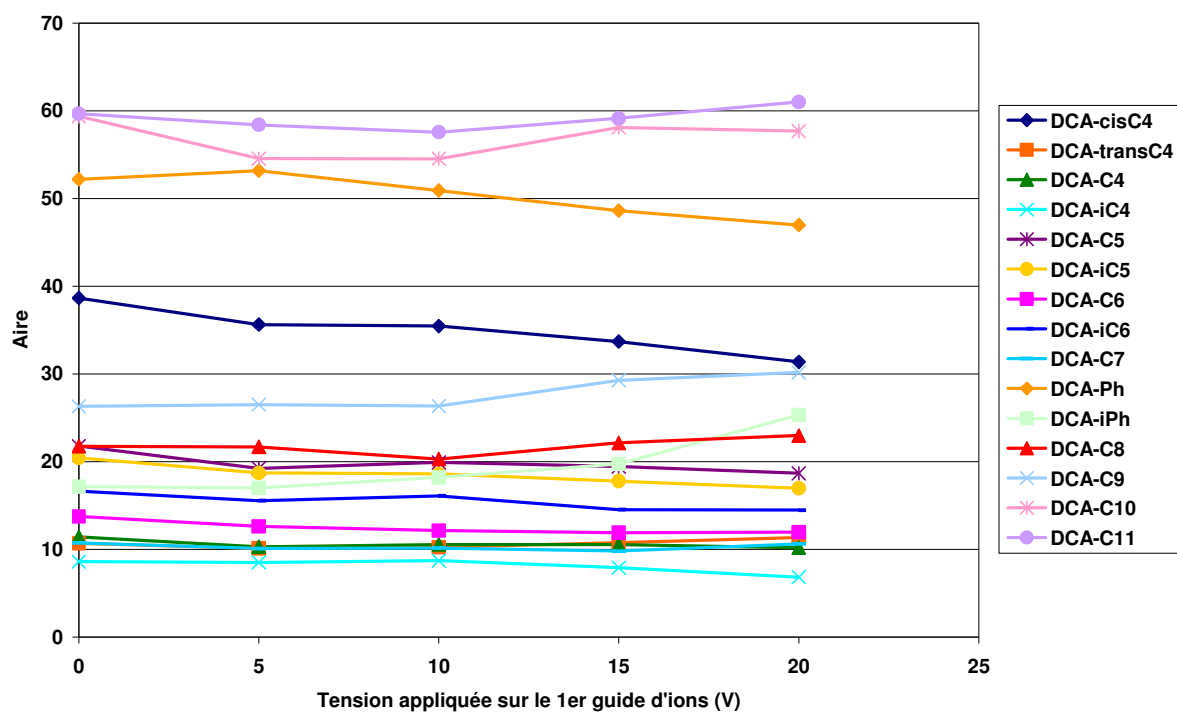
Influence du débit de gaz au niveau du cône



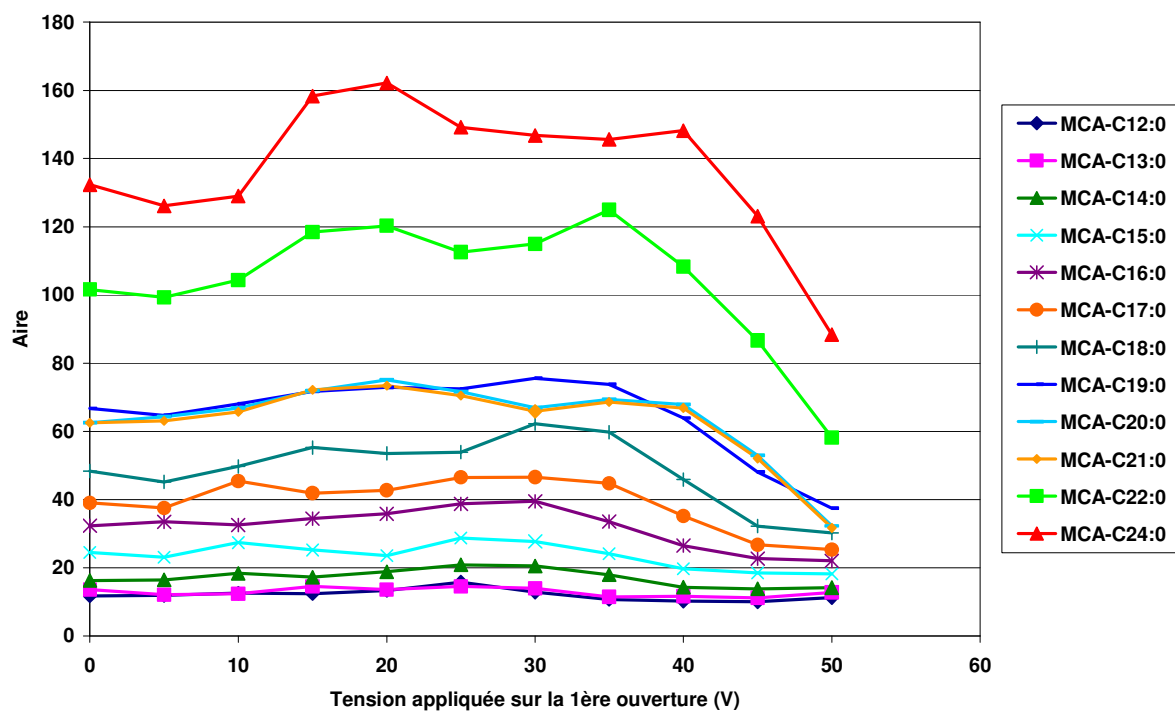
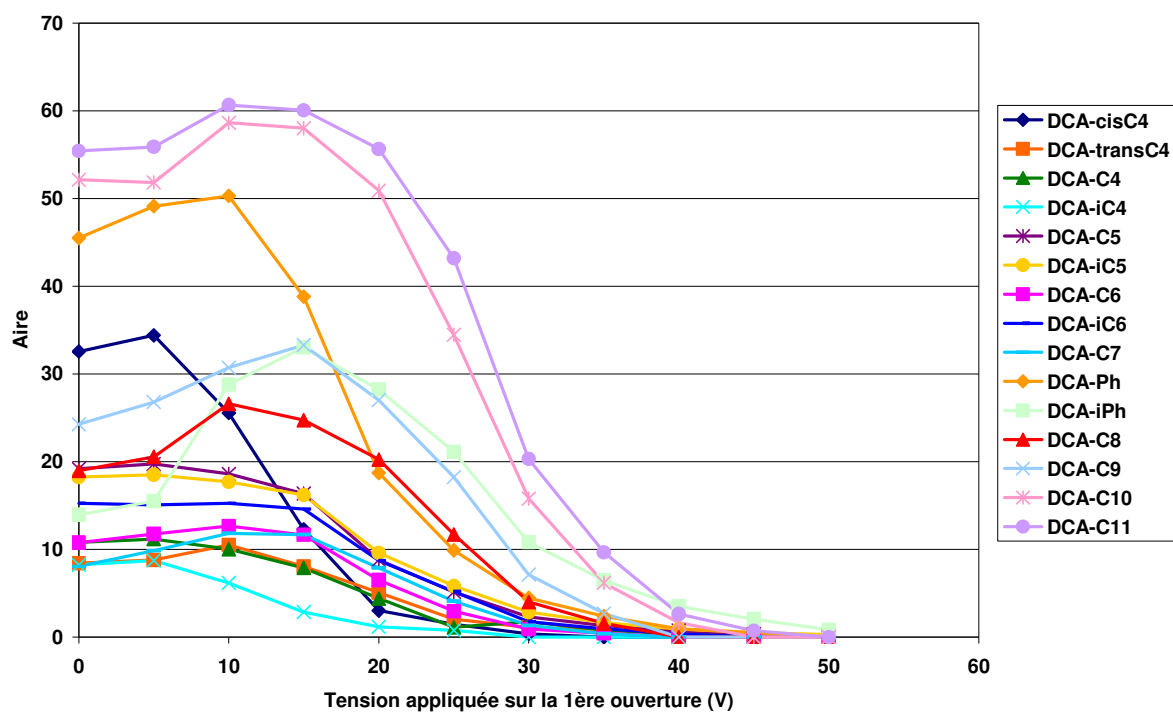
Influence du débit de gaz de désolvatation



Influence de la tension appliquée sur le 1^{er} guide d'ions



Influence de la tension appliquée sur la 1^{ère} ouverture



Annexe 14 : Matrice d'expériences pour l'optimisation de l'extraction par liquide pressurisé des MCA

Essais		1_1	2	3	4	5	6	1_2	7	8	9	10	11	1_3	12	13	14	15	16	1_4
Facteurs	a ₁	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
	a ₂	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
	a ₃	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1
	a ₄	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1	1	1	1	-1
	a ₅	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1
Rendements d'extraction (%)	MCA-C _{12:0}	91	83	86	100	93	93	111	102	95	100	121	92	104	109	109	112	116	96	95
	MCA-C _{13:0}	92	91	110	86	86	89	98	103	95	98	94	79	101	111	116	87	100	79	100
	MCA-C _{14:0}	77	76	82	90	80	79	83	83	81	82	107	81	87	83	85	90	88	72	85
	MCA-C _{15:0}	84	93	99	133	106	93	95	102	118	92	143	95	106	114	103	113	102	89	98
	MCA-C _{17:0}	70	40	43	59	64	55	55	103	87	71	69	96	44	42	71	82	97	50	44
	MCA-C _{19:0}	93	94	98	104	95	90	113	120	110	109	123	119	102	102	113	113	99	96	111
	MCA-C _{20:0}	95	103	108	106	93	98	111	108	116	113	114	114	112	104	114	110	116	98	110
	MCA-C _{21:0}	163	158	148	164	171	167	168	177	150	164	175	185	170	177	196	178	159	152	175
	MCA-C _{22:0}	78	84	81	99	71	76	98	100	92	101	103	109	90	98	89	92	95	83	89
	MCA-C _{23:0}	86	82	85	93	93	93	86	96	93	85	91	92	97	97	91	94	93	86	93
	MCA-C _{24:0}	108	125	135	176	119	109	126	150	140	119	159	159	128	122	138	134	138	146	127
	MCA-C _{26:0}	58	63	61	72	67	67	59	65	69	63	64	66	72	70	62	70	67	57	74
	MCA-C _{27:0}	96	92	100	111	103	94	100	100	104	99	103	92	106	113	116	105	107	107	107
	MCA-C _{28:0}	130	150	136	177	158	140	139	126	141	163	156	175	132	145	121	139	122	113	157
MCA-Bz	25	29	26	-5	31	19	36	36	0	41	27	45	35	21	31	28	37	-1	37	

a₁ : température ; a₂ : pression ; a₃ : durée de la phase statique ; a₄ : volume de rinçage ; a₅ : temps de purge.

Annexe 15 : Estimation de la répétabilité d'une extraction (n = 4)

Essais		1_1	1_2	1_3	1_4	Moyenne (%)	Ecart-type (%)	CV (%)
Rendements d'extraction (%)	DCA-cisC ₄	122	196	108	107	133	42	32
	DCA-transC ₄	96	102	116	110	106	9	8
	DCA-C ₄	123	189	118	120	138	35	25
	DCA-iC ₄	92	82	103	84	90	10	11
	DCA-C ₅	100	126	90	90	101	17	17
	DCA-iC ₅	105	109	100	109	106	5	4
	DCA-C ₆	106	269	108	103	147	82	56
	DCA-iC ₆	102	98	99	104	101	2	2
	DCA-C ₇	92	108	91	90	95	9	9
	DCA-Ph	97	105	99	114	104	8	8
	DCA-iPh	101	108	99	98	99	7	7
	DCA-C ₈	100	239	100	95	133	70	53
	DCA-C ₉	108	206	90	80	121	58	48
	DCA-C ₁₀	92	109	81	87	92	12	13
DCA-C ₁₁	91	106	98	91	97	7	8	

Essais		1_1	1_2	1_3	1_4	Moyenne (%)	Ecart-type (%)	CV (%)
Rendements d'extraction (%)	MCA-C _{12:0}	91	111	104	95	101	9	9
	MCA-C _{13:0}	92	98	101	100	98	4	4
	MCA-C _{14:0}	77	83	87	85	83	4	5
	MCA-C _{15:0}	84	95	106	98	96	9	9
	MCA-C _{17:0}	70	55	44	44	53	12	23
	MCA-C _{19:0}	93	113	102	111	105	9	9
	MCA-C _{20:0}	95	111	112	110	107	8	7
	MCA-C _{21:0}	163	168	170	175	169	5	3
	MCA-C _{22:0}	78	98	90	89	89	8	9
	MCA-C _{23:0}	86	86	97	93	91	5	6
	MCA-C _{24:0}	108	126	128	127	122	9	8
	MCA-C _{26:0}	58	59	72	74	66	8	13
	MCA-C _{27:0}	96	100	106	107	102	5	5
	MCA-C _{28:0}	130	139	132	157	140	12	9
MCA-Bz	25	36	35	37	33	5	16	

Annexe 16 : Effets des paramètres de l'ASE sur l'extraction des MCA

Facteurs	Effets (%)													Moyenne (%)
	MCA-C12:0	MCA-C13:0	MCA-C14:0	MCA-C15:0	MCA-C19:0	MCA-C20:0	MCA-C21:0	MCA-C22:0	MCA-C23:0	MCA-C24:0	MCA-C26:0	MCA-C27:0	MCA-C28:0	
a1	1,3	-3,1	1,3	7,1	-1,0	-0,9	-2,7	0,2	0,5	2,8	1,5	1,0	2,0	0,8
a2	-0,4	0,7	-1,0	1,5	1,0	1,8	-3,8	3,9	1,3	9,7	0,6	1,6	-1,4	1,2
a3	2,2	-0,4	-1,4	-1,6	-0,4	-0,2	0,9	-3,4	1,8	-1,8	0,4	1,9	-10,8	-1,0
a4	7,0	0,7	2,5	1,5	4,2	3,4	5,4	5,4	0,5	3,4	-0,2	2,7	-1,6	2,7
a5	0,6	-2,5	0,8	0,4	2,4	-0,9	4,7	1,4	0,3	7,1	-1,2	-0,3	-1,0	0,9
a12	-0,7	0,5	-2,3	0,0	-2,2	-2,0	-0,7	-1,8	-0,2	-2,5	-0,3	3,6	0,3	-0,6
a13	-4,2	-3,6	-2,9	-7,1	-1,3	-0,3	-4,4	-1,6	-1,3	-4,7	-1,3	-3,1	-1,1	-2,8
a14	1,4	0,4	0,7	1,3	0,2	-3,2	0,0	-2,5	0,5	-1,9	-1,1	0,6	-5,3	-0,7
a15	0,7	-2,1	1,5	2,1	-3,2	-1,3	-5,2	-2,1	-0,7	1,5	-0,3	0,4	2,4	-0,5
a23	0,6	-0,8	-0,2	-2,2	0,5	1,0	-5,5	1,2	-1,6	-0,4	-1,8	-1,5	-5,7	-1,3
a24	-3,3	-3,9	-4,1	-7,9	-6,3	-4,3	-1,3	-3,9	-0,5	-7,8	-0,6	-2,0	-1,5	-3,6
a25	-2,7	-6,1	-1,9	-2,1	1,4	-1,2	1,0	1,6	-0,5	5,0	0,2	-1,4	7,0	0,0
a34	-0,9	0,4	-1,0	-2,8	-3,7	-0,6	-2,9	-3,1	-1,8	1,5	-1,3	1,6	-7,2	-1,7
a35	-2,6	4,8	-3,3	-6,9	-2,1	-1,2	-0,4	-1,7	-1,3	-5,6	-1,6	-0,1	-6,5	-2,2
a45	-3,2	-1,1	-0,4	0,7	1,2	0,6	-0,8	-1,6	-1,5	4,0	-1,5	-0,3	0,4	-0,3

a1 : température ; a2 : pression ; a3 : durée de la phase statique ; a4 : volume de rinçage ; a5 : temps de purge.

Annexe 17 : Concentrations en acides carboxyliques (ng mg⁻¹) mesurées dans les différents types de particules

Analyte	SRM 1649a ^a	SRM 1650b ^a	SRM 2584 ^a
MCA			
MCA-C _{12:0}	4,6 ± 1,6		625 ± 11
MCA-C _{13:0}	1,4 ± 0,04		< 17,16
MCA-C _{14:0}	40,6 ± 7,2		3103 ± 223
MCA-C _{15:0}	5,2 ± 0,9		215 ± 66
MCA-C _{17:0}	12,6 ± 1,9		166 ± 9
MCA-C _{19:0}	18,1 ± 2,7		24,3 ± 2,8
MCA-C _{20:0}	72,6 ± 6,0		144 ± 7
MCA-C _{21:0}	26,6 ± 1,2		16,4 ± 2,8
MCA-C _{22:0}	89,2 ± 7,4		105 ± 8
MCA-C _{23:0}	57,2 ± 2,2		43,9 ± 3,4
MCA-C _{24:0}	64,6 ± 0,4		89,9 ± 6,6
MCA-C _{26:0}	69,1 ± 4,0		74,8 ± 5,5
MCA-C _{27:0}	14,5 ± 2,1		12,2 ± 0,8
MCA-C _{28:0}	170 ± 10		118 ± 3
MCA-Bz	393 ± 15		560 ± 67
DCA			
DCA-cisC ₄	5,3 ± 0,1	35,3 ± 6,4	4,1 ± 0,6
DCA-transC ₄	< 3,7	142 ± 4,0	< 3,1
DCA-C ₄	115 ± 8,4	110 ± 4,5	102 ± 4,3
DCA-iC ₄	< 14,6	< 19,1	< 12,0
DCA-C ₅	30,4 ± 2,0	41,9 ± 1,7	27,0 ± 1,2
DCA-iC ₅	21,2 ± 0,4	19,8 ± 2,1	7,8 ± 0,3
DCA-C ₆	22,1 ± 0,3	28,1 ± 1,7	134 ± 2,5
DCA-iC ₆	9,1 ± 0,5	7,6 ± 0,5	1,8 ± 0,1
DCA-Ph	190 ± 9,8	320 ± 41	75,1 ± 18,9
DCA-C ₇	24,3 ± 0,1	11,5 ± 0,5	54,4 ± 3,9
DCA-iPh	11,1 ± 1,8	145 ± 3,1	3,1 ± 0,8
DCA-C ₈	70,1 ± 1,2	12,9 ± 1,2	193 ± 9,0
DCA-C ₉	160 ± 22	6,8 ± 2,1	351 ± 2,4
DCA-C ₁₀	31,1 ± 0,6	7,6 ± 0,1	103,2 ± 3,7
DCA-C ₁₁	22,0 ± 0,6	4,3 ± 0,06	52,7 ± 1,0
DCA-C ₁₂	7,4 ± 0,6	3,1 ± 0,5	18,2 ± 0,5

^a l'incertitude représente l'écart-type pour n=3 ; les valeurs inférieures représentent les LD.

Annexe 18 : Concentrations moyennes en acides carboxyliques sur le site de fond urbain de Douai (été et hiver 2008)

Analyte	ng m ⁻³ a		ng mg ⁻¹ a	
	Été	Hiver	Été	Hiver
MCA				
MCA-C _{12:0}	9,9 (3,8-22,4)	1,9 (1,0-4,7)	537 (107-1677)	165 (22-602)
MCA-C _{13:0}	1,2 (0,8-1,8)	nd	52 (32-83)	nd
MCA-C _{14:0}	18,1 (3,0-37,7)	2,1 (0,8-3,8)	836 (208-1951)	156 (23-487)
MCA-C _{15:0}	1,2 (0,2-3,7)	0,3 (0,2-0,4)	39 (1-106)	21 (3-54)
MCA-C _{17:0}	0,7 (0,2-1,4)	0,6 (0,3-1,0)	34 (11-54)	36 (15-66)
MCA-C _{19:0}	0,3 (0,1-0,7)	0,4 (0,2-0,6)	15 (4-23)	23 (12-34)
MCA-C _{20:0}	1,6 (0,6-2,7)	2,0 (0,7-3,6)	70 (39-126)	113 (61-170)
MCA-C _{21:0}	0,4 (0,2-0,9)	1,0 (0,3-1,7)	19 (8-44)	60 (30-98)
MCA-C _{22:0}	2,2 (0,9-4,2)	6,0 (1,6-10,8)	100 (60-197)	333 (212-533)
MCA-C _{23:0}	1,2 (0,6-2,2)	2,6 (0,9-4,6)	55 (30-104)	153 (74-237)
MCA-C _{24:0}	1,7 (0,8-2,5)	3,4 (1,3-5,9)	75 (45-108)	195 (105-288)
MCA-C _{26:0}	2,1 (0,7-3,0)	2,8 (1,2-5,2)	94 (48-151)	158 (87-216)
MCA-C _{27:0}	0,3 (0,1-0,4)	0,3 (0,1-0,6)	14 (7-20)	18 (8-25)
MCA-C _{28:0}	2,6 (0,9-5,1)	4,3 (2,0-7,8)	118 (60-265)	257 (100-384)
MCA-Bz	12,6 (6,5-25,7)	10,9 (7,8-16,4)	704 (182-1919)	792 (176-1658)
DCA				
DCA-cisC ₄	4,0 (2,5-4,9)	2,4 (1,1-7,1)	178 (116-320)	172 (95-439)
DCA-transC ₄	2,8 (2,5-3,7)	2,1 (1,0-6,4)	127 (72-204)	158 (71-393)
DCA-C ₄	12,7 (7,5-21,4)	11,1 (6,3-22,9)	576 (290-971)	846 (518-1414)
DCA-iC ₄	0,7 (0,6-0,8)	1,1 (0,4-2,3)	26 (16-53)	73 (36-139)
DCA-C ₅	3,1 (1,6-5,0)	1,7 (0,8-3,9)	140 (74-228)	122 (72-243)
DCA-iC ₅	1,2 (0,5-2,0)	3,2 (1,0-11,3)	54 (25-91)	223 (128-697)
DCA-C ₆	3,3 (1,8-4,7)	1,0 (0,5-1,5)	147 (77-269)	75 (38-118)
DCA-iC ₆	0,5 (0,3-0,9)	0,5 (0,2-1,3)	24 (13-42)	38 (20-83)
DCA-Ph	5,2 (3,9-7,4)	4,6 (0,8-16,8)	230 (136-356)	308 (69-1034)
DCA-C ₇	1,1 (0,5-2,1)	0,5 (0,2-1,0)	55 (15-143)	33 (14-65)
DCA-iPh	0,4 (0,2-0,6)	0,9 (0,4-1,6)	18 (8-28)	72 (42-97)
DCA-C ₈	1,9 (0,8-3,5)	0,5 (0,3-0,8)	92 (23-235)	40 (25-62)
DCA-C ₉	3,1 (1,6-4,5)	1,8 (1,3-2,5)	147 (50-309)	144 (121-171)
DCA-C ₁₀	1,0 (0,5-1,6)	0,6 (0,2-1,1)	43 (14-57)	42 (25-67)
DCA-C ₁₁	0,5 (0,3-0,9)	0,2 (0,17-0,25)	24 (9-43)	12 (10-15)
DCA-C ₁₂	0,3 (0,1-0,5)	0,1 (0,09-0,13)	13 (4-23)	7 (6-8)

^a concentration moyenne sur 16 prélèvements (minimum-maximum) ; nd : non détecté (inférieur à LD)

Annexe 19 : Matrice d'expériences pour l'optimisation de l'extraction par liquide pressurisé des DCA

Essais		1_1	2	3	4	5	6	1_2	7	8	9	10	11	1_3	12	13	14	15	16	1_4	
Facteurs	a ₁	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
	a ₂	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	
	a ₃	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	
	a ₄	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1
	a ₅	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1
Rendements d'extraction (%)	DCA-cisC ₄	122	117	98	108	60	84	196	134	261	160	191	189	108	119	130	124	143	144	107	
	DCA-transC ₄	96	113	111	133	119	136	102	130	152	119	134	112	116	156	102	130	140	135	110	
	DCA-C ₄	123	130	104	116	60	132	189	139	291	166	206	192	118	153	137	180	228	263	120	
	DCA-iC ₄	92	57	100	86	95	101	82	59	76	93	36	86	103	nd	77	98	93	80	84	
	DCA-C ₅	100	104	86	89	82	213	126	103	338	123	177	131	90	95	91	232	333	399	90	
	DCA-iC ₅	105	102	102	111	104	107	109	107	125	115	115	112	100	105	106	107	104	108	109	
	DCA-C ₆	106	79	59	50	-2	-26	269	143	324	185	224	234	108	117	111	111	120	113	103	
	DCA-iC ₆	102	99	101	111	101	107	98	99	108	107	105	104	99	104	103	103	100	100	104	
	DCA-C ₇	92	91	85	86	81	79	108	94	113	100	100	101	91	101	87	99	93	98	90	
	DCA-Ph	97	103	96	112	101	88	105	103	132	109	120	109	99	100	105	102	88	100	114	
	DCA-iPh	91	95	90	92	84	90	108	100	106	91	119	111	99	112	103	107	104	131	98	
	DCA-C ₈	100	75	45	51	8	-13	239	125	312	179	183	204	100	94	110	102	109	95	95	
	DCA-C ₉	108	79	74	79	21	31	206	114	269	135	162	170	90	111	110	106	83	107	80	
DCA-C ₁₀	92	84	72	76	78	70	109	92	106	112	106	108	81	87	91	83	89	76	87		
DCA-C ₁₁	91	95	85	97	86	92	106	99	114	98	104	109	98	84	99	98	95	108	91		

a₁ : température ; a₂ : pression ; a₃ : durée de la phase statique ; a₄ : volume de rinçage ; a₅ : temps de purge ; nd : non détecté.

Annexe 20 : Effets des paramètres de l'ASE sur l'extraction des DCA

Facteurs	Effets (%)								Moyenne (%)
	DCA-transC ₄	DCA-iC ₅	DCA-iC ₆	DCA-C ₇	DCA-Ph	DCA-iPh	DCA-C ₁₀	DCA-C ₁₁	
a ₁	10,0	1,7	1,3	2,1	3,0	4,9	-2,8	1,8	2,8
a ₂	7,4	0,7	0,1	2,5	0,9	4,1	-0,6	1,8	2,1
a ₃	4,3	0,0	-0,8	-0,7	-1,7	1,5	-3,3	1,8	0,1
a ₄	2,3	0,5	-0,1	3,7	0,0	8,0	5,1	2,3	2,7
a ₅	-3,8	0,3	0,6	-1,6	0,2	2,9	-0,2	2,8	0,2
a ₁₂	0,4	1,5	1,1	1,0	3,0	-0,5	1,0	-0,1	0,9
a ₁₃	-2,2	1,7	0,7	2,2	0,0	0,5	1,0	2,1	0,8
a ₁₄	0,3	-1,9	-1,4	0,0	-1,6	2,5	-3,1	-2,8	-1,0
a ₁₅	2,3	-0,2	0,6	-3,5	-2,3	-1,4	-3,9	-1,5	-1,2
a ₂₃	1,2	1,8	-0,9	4,0	2,5	3,1	5,7	3,4	2,6
a ₂₄	-0,3	-2,6	-1,2	-1,7	-5,9	0,5	-3,5	-2,2	-2,1
a ₂₅	-2,1	-0,2	-0,4	0,0	0,8	-0,3	-0,3	1,7	-0,1
a ₃₄	-6,0	-2,9	-1,0	-2,5	-3,8	0,0	-6,1	-1,2	-2,9
a ₃₅	-0,8	-2,0	-0,8	-1,9	-3,7	0,0	-3,4	-2,2	-1,8
a ₄₅	-3,9	0,8	-0,9	0,7	4,2	3,2	1,3	3,0	1,0

a₁ : température ; a₂ : pression ; a₃ : durée de la phase statique ; a₄ : volume de rinçage ; a₅ : temps de purge.

Annexe 21 : Coefficients de régression linéaire entre les concentrations totales en DCA et les concentrations maximales correspondantes en ozone pour chaque période d'échantillonnage

Analyte	R ²
DCA-cisC ₄	0,85
DCA-transC ₄	0,62
DCA-C ₄	0,28
DCA-iC ₄	0,08
DCA-C ₅	0,72
DCA-iC ₅	0,04
DCA-C ₆	0,65
DCA-iC ₆	0,60
DCA-Ph	0,79
DCA-C ₇	0,23
DCA-iPh	0,25
DCA-C ₈	0,23
DCA-C ₉	0,35
DCA-C ₁₀	0,05
DCA-C ₁₁	0,17
DCA-C ₁₂	0,28

Annexe 22 : Matrice d'expériences pour la détermination des facteurs influents sur les pertes en HAP

Avec a_3 : [NO₂]

Essais		1_1	2	3	4	1_2	5	6	7	8	1_3
Facteurs	a ₁	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1
	a ₂	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1
	a ₃	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1
	a ₄	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1
Pertes (%)	FLA	-32,8	-42,6	-62,8	-74,9	-20,9	-45,5	-53,5	-58,9	-58,6	-27,0
	PYR	-25,9	-30,4	-48,8	-57,6	-20,5	-27,3	-34,6	-42,3	-54,5	-29,5
	BaA	-1,1	-49,9	-62,9	-69,4	-11,7	-22,6	-22,3	-52,1	-73,5	-9,2
	CHR	-1,2	-47,1	-59,6	-61,1	-3,0	-10,8	-17,6	-45,0	-59,9	23,7
	BbF	0,4	-7,3	-16,6	15,4	-5,8	-3,1	-2,1	-5,3	-43,7	-4,2
	BkF	3,8	-4,5	-15,0	-15,7	-3,6	-0,7	-1,6	-3,8	-24,2	0,6
	BaP	12,4	-1,6	-6,2	-13,1	-12,5	-4,2	-4,3	-3,8	-29,0	-5,1
	BghiP	0,9	1,2	5,2	2,3	-3,0	4,3	-1,3	-0,4	-10,8	0,2
IP	-0,8	1,4	0,0	-0,9	-1,2	0,4	-0,2	-1,3	-11,8	-1,9	

a₁ : temps d'exposition ; a₂ : température ; a₃ : concentration en polluant ; a₄ : humidité relative.

Avec a_3 : [O₃]

Essais		1_1	2	3	4	1_2	5	6	7	8	1_3
Facteurs	a ₁	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1
	a ₂	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1
	a ₃	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1
	a ₄	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1
Pertes (%)	BaA	-40,5	-36,1	-21,1	-51,8	-52,5	-43,5	-60,1	-49,7	-73,5	-36,6
	CHR	-1,1	-22,8	-0,7	-48,6	-19,2	-41,3	-43,0	-39,2	-61,4	-23,8
	BbF	0,1	2,8	1,4	1,0	-21,7	-24,8	-25,6	-17,4	-18,8	0,3
	BkF	-1,5	-2,5	-4,7	-9,3	-26,8	-28,3	-34,4	-24,1	-30,0	2,1
	BaP	-4,1	2,0	-5,0	-13,5	-14,0	-36,1	-54,7	-43,6	-68,6	1,3
	BghiP	-6,2	-5,2	-8,5	-8,6	-24,3	-25,2	-32,6	-17,7	-41,3	-5,2
	IP	11,1	53,3	21,9	18,2	23,7	-12,2	-16,0	-4,0	-20,9	11,5

a₁ : temps d'exposition ; a₂ : température ; a₃ : concentration en polluant ; a₄ : humidité relative.

Annexe 23 : Estimation de la répétabilité d'une expositionAvec a_3 : [NO₂]

Essais		1_1	1_2	1_3	Moyenne (%)	Ecart-type (%)	CV (%)
Concentrations (ng m ⁻³)	FLA	0,43	0,50	0,46	0,46	0,04	8%
	PYR	0,61	0,65	0,58	0,61	0,04	6%
	BaA	0,92	0,82	0,85	0,86	0,05	6%
	CHR	1,05	1,03	1,31	1,13	0,16	14%
	BbF	1,43	1,34	1,36	1,38	0,05	3%
	BkF	0,66	0,61	0,64	0,63	0,02	4%
	BaP	0,88	0,68	0,74	0,77	0,10	13%
	BghiP	0,88	0,85	0,88	0,87	0,02	2%
IP	1,07	1,06	1,06	1,06	0,01	1%	

Avec a_3 : [O₃]

Essais		1_1	1_2	1_3	Moyenne (%)	Ecart-type (%)	CV (%)
Concentrations (ng m ⁻³)	BaA	0,04	0,03	0,03	0,03	0,00	12%
	CHR	0,12	0,10	0,07	0,10	0,02	25%
	BbF	0,09	0,07	0,07	0,08	0,01	15%
	BkF	0,03	0,02	0,03	0,03	0,00	15%
	BaP	0,03	0,02	0,02	0,02	0,00	9%
	BghiP	0,06	0,05	0,05	0,05	0,01	12%
	IP	0,07	0,08	0,06	0,07	0,01	16%

Annexe 24 : Effets des facteurs d'exposition sur les pertes en HAPAvec a_3 : [NO₂]

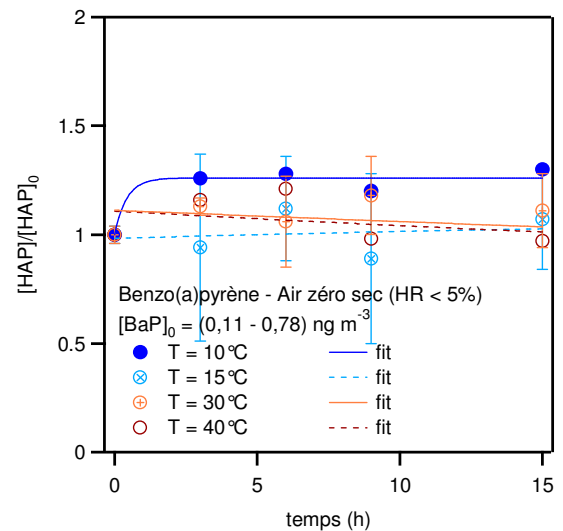
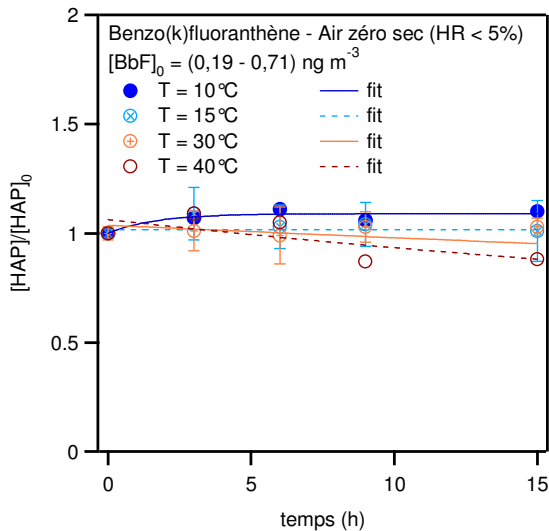
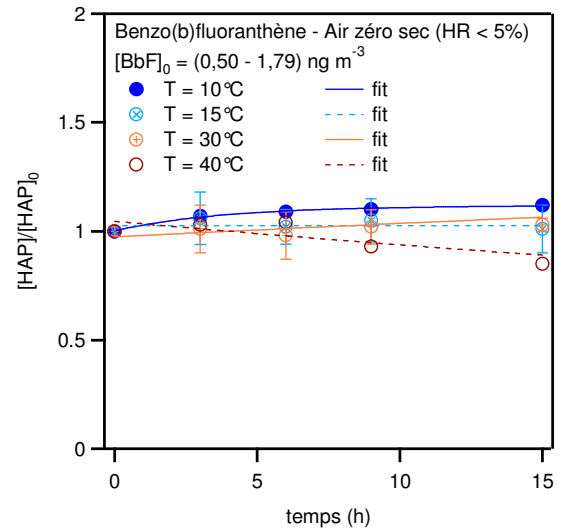
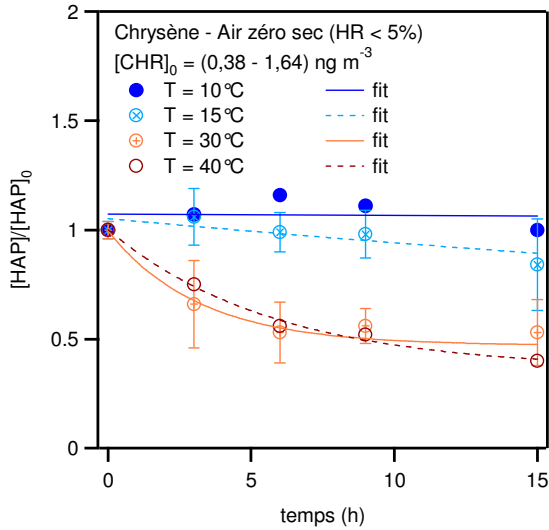
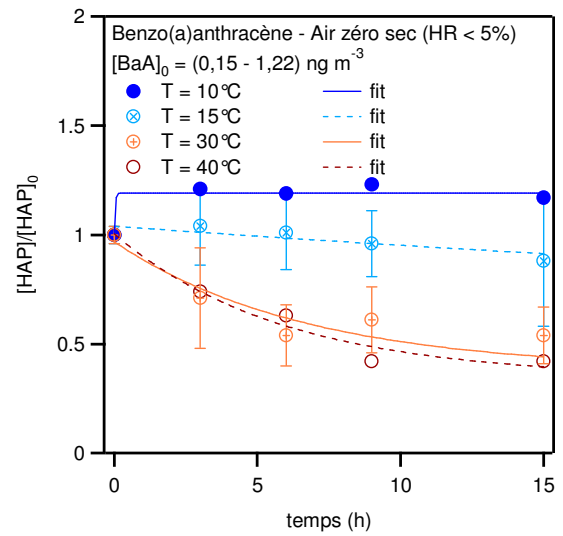
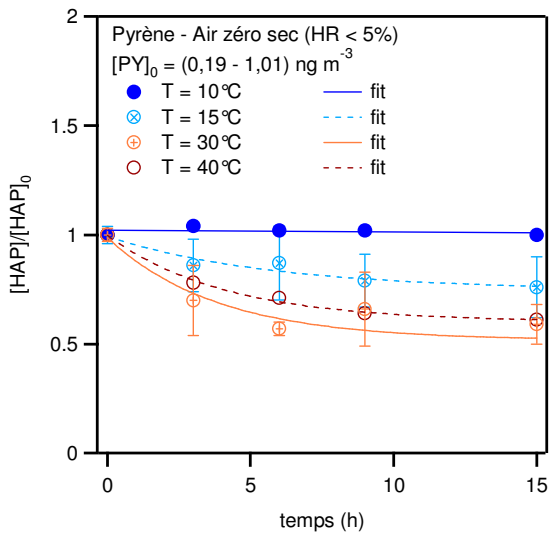
Facteurs	Effets (%)									Moyenne (%)
	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	BghiP	IP	
a ₁	-3,7	-4,1	-9,6	-8,6	-1,6	-3,8	-5,8	-2,3	-1,2	-4,5
a ₂	-10,1	-10,6	-20,3	-18,6	-4,8	-7,0	-6,8	-1,1	-1,8	-9,0
a ₃	-0,4	0,5	1,6	4,5	-5,8	0,1	-4,1	-2,2	-1,6	-0,8
a ₄	1,3	-0,1	-8,0	-6,6	-9,9	-3,4	-4,0	-0,2	-0,8	-3,5
a ₁₂	0,7	-1,2	2,6	4,5	0,0	-1,5	-2,3	-1,0	-1,6	0,0
a ₁₃	1,8	-0,8	4,3	3,2	-7,7	-1,5	-0,6	-1,7	-1,5	-0,5
a ₁₄	5,5	1,9	0,1	-0,5	-6,2	0,5	0,7	-2,5	-1,5	-0,2
a ₂₃	5,5	1,9	0,1	-0,5	-6,2	0,5	0,7	-2,5	-1,5	-0,2
a ₂₄	1,8	-0,8	4,3	3,2	-7,7	-1,5	-0,6	-1,7	-1,5	-0,5
a ₃₄	0,7	-1,2	2,6	4,5	0,0	-1,5	-2,3	-1,0	-1,6	0,0

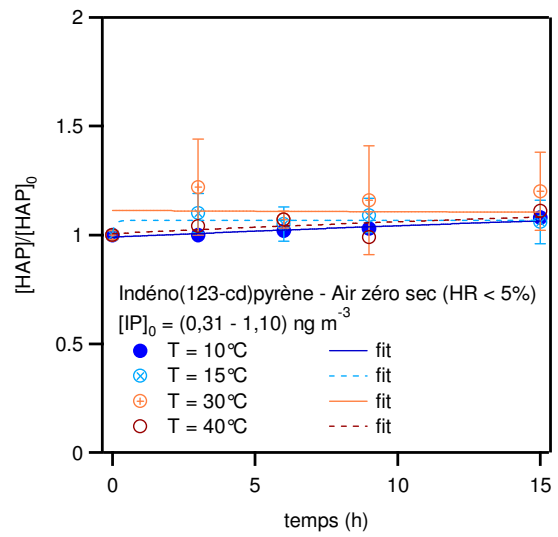
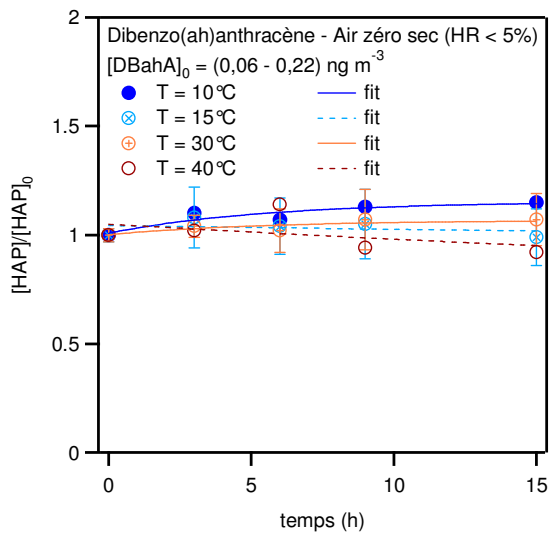
a₁ : temps d'exposition ; a₂ : température ; a₃ : concentration en polluant ; a₄ : humidité relative.Avec a_3 : [O₃]

Facteurs	Effets (%)							Moyenne (%)
	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	BghiP	IP	
a ₁	-8,4	-11,7	0,0	-2,2	-5,8	-3,8	2,2	-4,2
a ₂	-2,0	-5,2	1,7	-0,2	-4,7	-0,9	-2,6	-2,0
a ₃	-9,6	-14,0	-11,5	-12,4	-22,8	-11,0	-19,7	-14,4
a ₄	3,5	0,7	0,3	0,5	1,0	-1,9	4,1	1,2
a ₁₂	-5,3	-5,8	-0,5	-0,4	-2,6	-2,2	-7,4	-3,5
a ₁₃	-1,8	5,7	-0,6	-0,8	-5,1	-4,0	-7,4	-2,0
a ₁₄	-2,9	1,1	1,9	2,3	-0,6	0,6	3,4	0,8
a ₂₃	-2,9	1,1	1,9	2,3	-0,6	0,6	3,4	0,8
a ₂₄	-1,8	5,7	-0,6	-0,8	-5,1	-4,0	-7,4	-2,0
a ₃₄	-5,3	-5,8	-0,5	-0,4	-2,6	-2,2	-7,4	-3,5

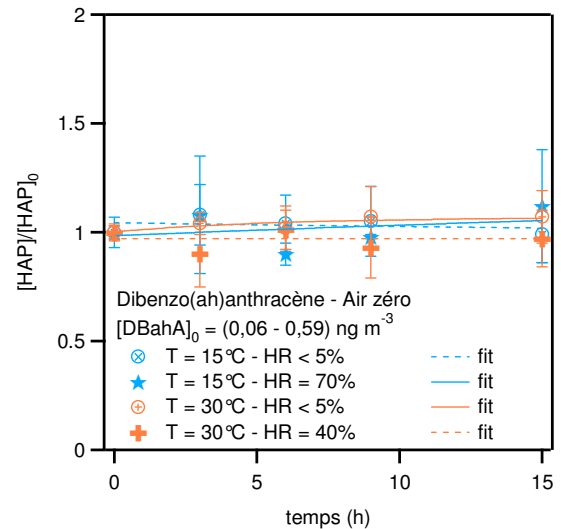
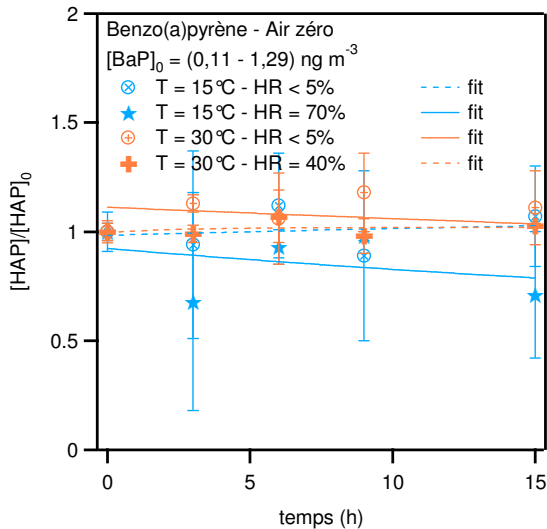
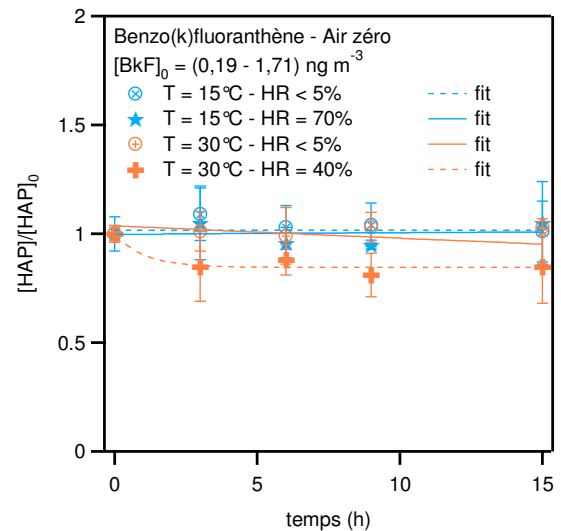
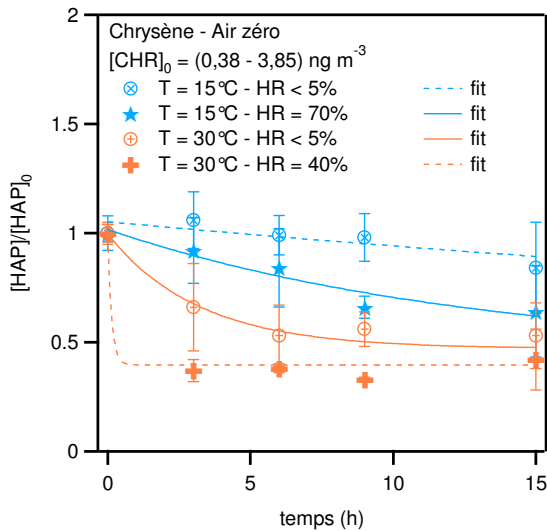
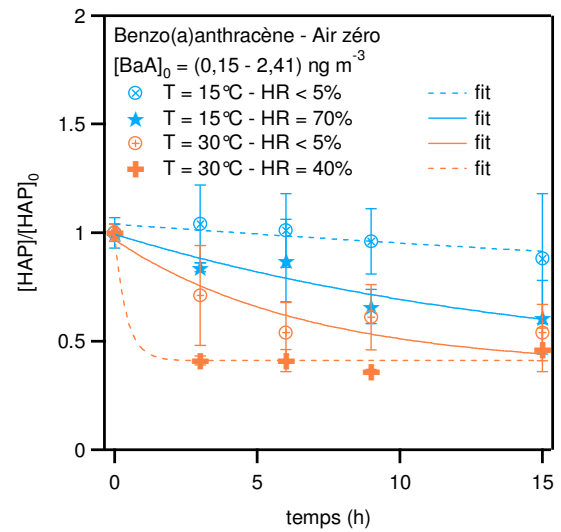
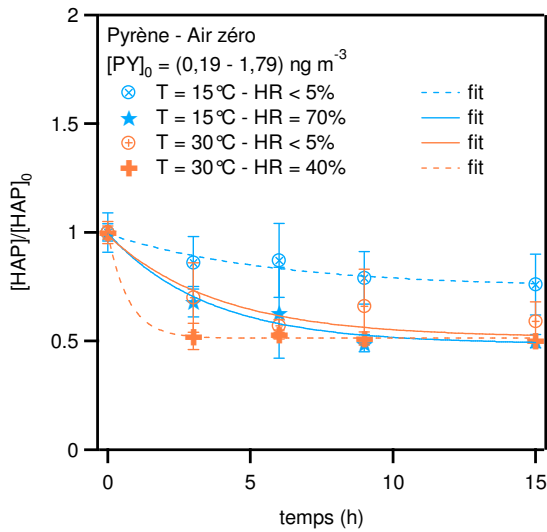
a₁ : temps d'exposition ; a₂ : température ; a₃ : concentration en polluant ; a₄ : humidité relative.

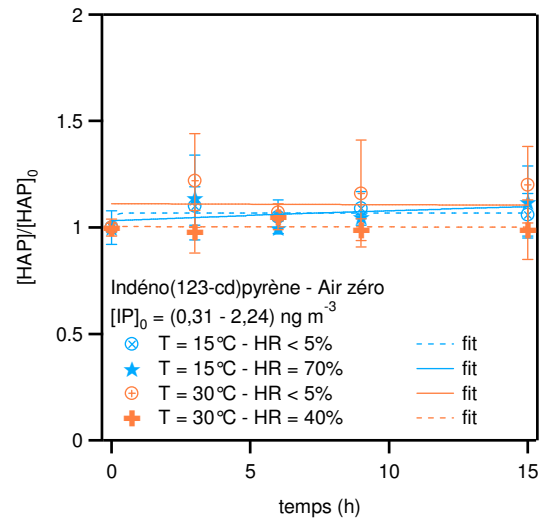
Annexe 25 : Courbes de désorption des HAP étudiés en fonction de la température



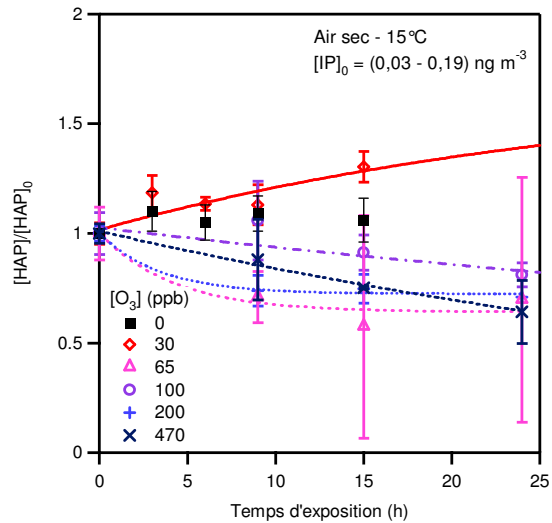
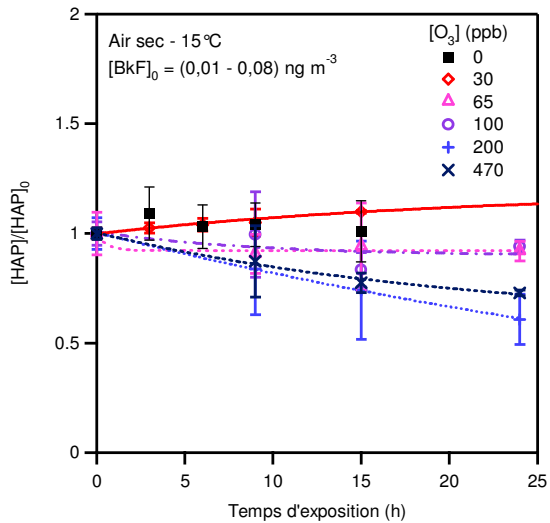
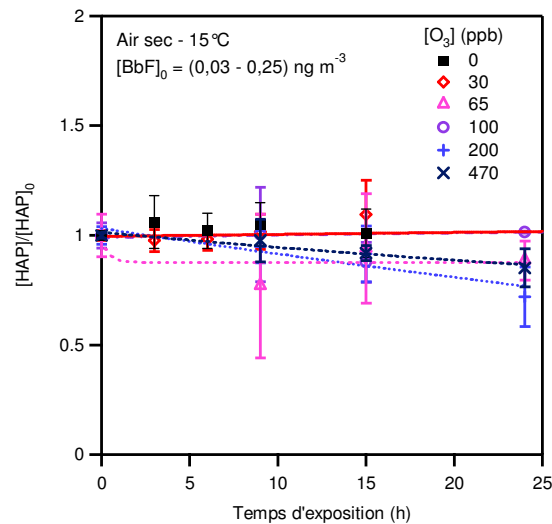
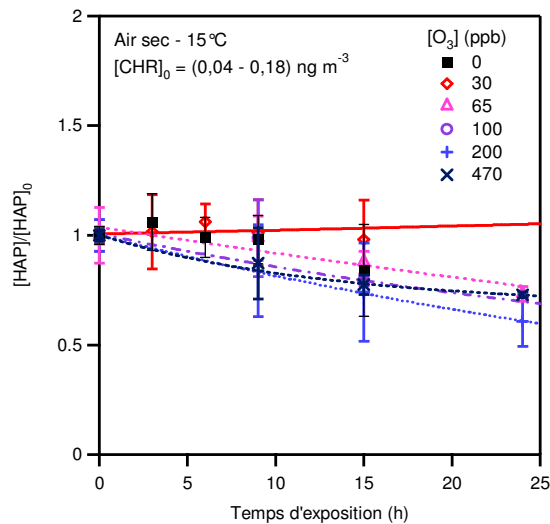
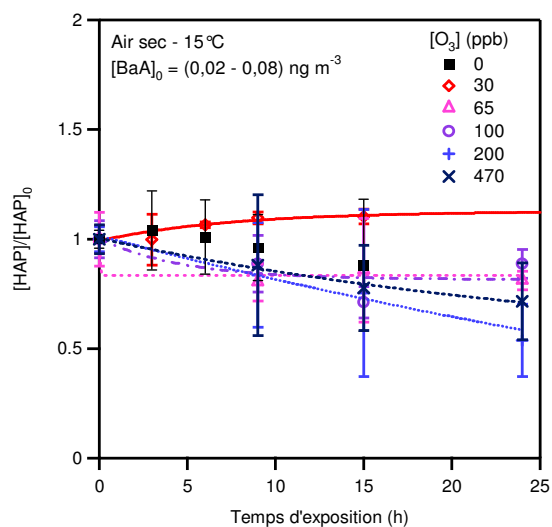
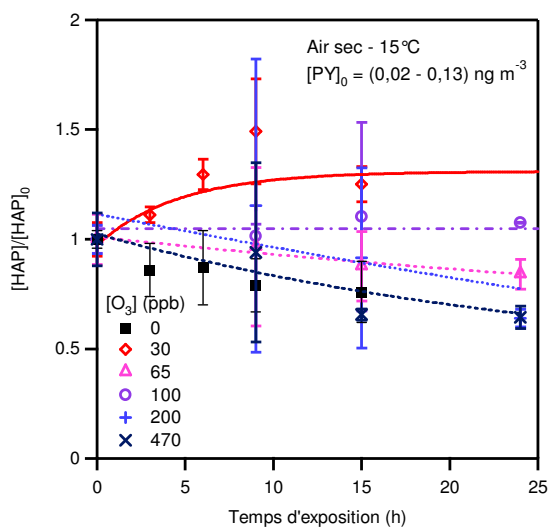


Annexe 26 : Courbes de désorption des HAP étudiés en fonction de l'humidité relative





Annexe 27 : Courbes de réactivité des HAP étudiés en fonction de la concentration en ozone



Annexe 28 : Valorisation des travaux

Publications

G. Mirivel, V. Riffault, J.C. Galloo, 2009 : Development and validation of an ultra-high-performance liquid chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry method to quantify benzoic acid and long chain monocarboxylic acids (C₁₂-C₂₈) in atmospheric aerosols. *Journal of Chromatography A*, **1216**, 6481-6489.

G. Mirivel, V. Riffault, J.C. Galloo : Simultaneous determination by Ultra-Performance Liquid Chromatography/Atmospheric Pressure Chemical Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry of nitrated and oxygenated PAHs found in air and soot particles. Soumis à *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.

En préparation

G. Mirivel, V. Riffault, J.C. Galloo, Analysis of phthalic/isophthalic acids and long-chain (C₄-C₁₂) dicarboxylic acids in atmospheric aerosols by ultra-high-performance liquid chromatography/electrospray ionization/time-of-flight mass spectrometry.

G. Mirivel, V. Riffault, J.C. Galloo, Optimization of a pressurized liquid extraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles using experimental design.

G. Mirivel, V. Riffault, J.C. Galloo, Negative sampling artefacts for polycyclic aromatic hydrocarbons present in atmospheric particles collected on quartz fiber filters – Part 1: Influence of temperature and relative humidity on their desorption.

G. Mirivel, V. Riffault, J.C. Galloo, Negative sampling artefacts for polycyclic aromatic hydrocarbons present in atmospheric particles collected on quartz fiber filters – Part 2: Heterogeneous reactivity.

Communications orales

G. Mirivel, V. Riffault, J.C. Galloo, *Development and validation of a LC/APCI/TOF-MS method to quantify nitrated and oxygenated PAHs in atmospheric aerosols*, International Conference on Metrology of Environmental, Food and Nutritional Measurements (9-12 sept. **2008**) Budapest, Hongrie.

G. Mirivel, V. Riffault, J.C. Galloo, *Etude du vieillissement en milieu contrôlé des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présents dans les particules fines de l'atmosphère*, 24^{ème} Congrès Français sur les Aérosols (14-15 janv. 2009) Paris, France.

G. Mirivel, V. Mascarte, I. Fronval, V. Riffault, J.C. Galloo, *Evaluation des artefacts lors du prélèvement par filtration de HAP particulières en milieu contrôlé*, Réunion annuelle du « Groupe de cinétique et photochimie en phase gazeuse » (17-18 juin 2009) Créteil, France.

Posters

G. Mirivel, V. Riffault, J.C. Galloo, *Développement de méthodes d'analyse d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de leurs dérivés nitrés et oxygénés en vue de leur détermination dans les particules fines atmosphériques*, Journées Interdisciplinaires de la Qualité de l'Air (7-8 févr. 2008) Villeneuve d'Ascq, France.

G. Mirivel, I. Fronval, V. Riffault, J.C. Galloo, *Optimization of pressurized fluid extraction of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particles*, Euroanalysis 2009 (6-10 sept. 2009) Innsbruck, Autriche.