



**HAL**  
open science

# Etude des artefacts de prélèvement et de ladistribution gaz-particules des HAP

Mathieu Goriaux

► **To cite this version:**

Mathieu Goriaux. Etude des artefacts de prélèvement et de ladistribution gaz-particules des HAP. Océan, Atmosphère. Université de Provence - Aix-Marseille I, 2006. Français. NNT : . tel-00121595

**HAL Id: tel-00121595**

**<https://theses.hal.science/tel-00121595>**

Submitted on 21 Dec 2006

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

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

UNIVERSITE DE PROVENCE – AIX-MARSEILLE I  
U.F.R des Sciences de la Vie, de la Terre et de l'Environnement

# THESE

Pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Provence Aix-Marseille I**

Ecole doctorale : Sciences de l'Environnement

Discipline : Biosciences de l'Environnement, Chimie et Santé

Présentée et soutenue publiquement le 10 octobre 2006 par

**Mathieu Goriaux**

**Etude des artefacts de prélèvement et de la  
distribution gaz-particules des HAP**

Directeurs de thèse : Messieurs Bruno Jourdain et Henri Wortham

## JURY

Monsieur Quisefit  
Monsieur Villenave  
Monsieur Wortham  
Monsieur Jourdain  
Monsieur Stroebel

Professeur  
Professeur  
Professeur  
Maître de conférence  
Ingénieur ADEME

Rapporteur  
Rapporteur

# SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE I : CONTEXTE DE L'ETUDE.....	9
I.1 GENERALITES SUR LES HAP .....	9
I.1.1 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques .....	9
I.1.2 Origine des HAP .....	10
I.1.3 Impact sanitaire des HAP .....	12
I.2. LES HAP ET L'ATMOSPHERE.....	14
I.2.1 Variation spatiale et temporelle de la concentration des HAP .....	14
I.2.2 La phase particulaire dans l'atmosphère .....	14
I.2.3 Partition des HAP dans les phases gazeuse et particulaire.....	17
I.2.4 Puits de HAP.....	18
I.3 LA MESURE DES HAP DANS L'ATMOSPHERE.....	23
I.3.1 Prélèvement des deux phases .....	23
I.3.2 Extraction.....	25
I.3.3 Analyse .....	27
I.4 LES ARTEFACTS DANS LA MESURE DES HAP .....	31
I.4.1 Conservation et stockage des échantillons .....	31
I.4.2 Artefacts d'adsorption et de désorption sur le préleveur conventionnel.....	31
I.4.3 Artefact lié à la réactivité.....	33
I.4.4 Les comparatifs entre préleveur dénudeur et préleveur conventionnel .....	33
I.4.5 Les artefacts du préleveur dénudeur .....	34
CHAPITRE II : LA MESURE DES HAP PAR LE PRELEVEUR DENUDEUR : PRESENTATION ET VALIDATION .....	37
II.1 LE PROTOCOLE ANALYTIQUE.....	37
II.1.1 Nettoyage et préconditionnement du matériel.....	38
II.1.2. Le prélèvement .....	39
II.1.3 Traitement de l'échantillon : extraction et concentration .....	40
II.1.4 L'analyse.....	40
II.2. VALIDATION DE LA MESURE .....	42
II.2.1 Validation du préleveur .....	42
II.2.2 Validation de la chaîne analytique : Essais inter-laboratoires HAP.....	44
CHAPITRE III : LE PRELEVEMENT DES HAP PARTICULAIRES.....	50
III.1 PRESENTATION DES CAMPAGNES DE TERRAIN .....	50
III.1.1 Les sites de prélèvement.....	50
III.1.2 Les méthodes de prélèvement .....	53
III.1.3 Généralités sur les résultats du préleveur dénudeur.....	55
III.2 COMPARAISON ENTRE PRELEVEURS.....	57
III.2.1 Présentations des résultats .....	57

III.2.2 Interprétation des résultats .....	59
III.3 CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....	69
<b>CHAPITRE IV : LA PARTITION GAZ PARTICULE DES HAP ATMOSPHERIQUES .....</b>	<b>72</b>
IV.1 LA PARTITION GAZ/PARTICULES DES COSV DANS LA LITTERATURE .....	73
IV.1.1 Le modèle de Junge .....	73
IV.1.2 Le coefficient de partition .....	73
IV.1.3 L'adsorption .....	75
IV.1.4 L'absorption .....	76
IV.1.5 Les autres modèles .....	77
IV.1.6 Les limites de l'approche théorique.....	77
IV.1.7 Les études expérimentales .....	78
IV.1.8 Les facteurs environnementaux .....	80
IV.2 ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PARTITION GAZ/PARTICULES DES HAP A PARTIR DES DONNEES DE TERRAIN OBTENUES AVEC LE PRELEVEUR DENUDEUR.....	83
IV.2.1 Présentation des résultats bruts.....	83
IV.2.2 Comparaison avec la théorie de Junge : $\phi = f(P_L^\circ)$ .....	87
IV.2.3 Discussion de la partition en fonction des classes de HAP : première approche de la théorie de Pankow : $\log K_p = f(\log P_L^\circ)$ .....	88
IV.2.4 Comparaison avec la théorie de Yamasaki (1982) : $\log K_p = f(1/T)$ .....	94
IV.2.5 Comparaison avec la théorie de Pankow : $\log K_p = f(\log P_L^\circ)$ .....	98
IV.3 CONCLUSION .....	110
<b>CHAPITRE V : Validation du tube dénudeur : estimation des artefacts de réactivité .....</b>	<b>113</b>
V.1 CONCEPTION ET REALISATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....	113
V.1.1 Adaptation du banc à perméation .....	114
V.1.2 Problèmes rencontrés .....	116
V.1.3 Le dispositif final .....	119
V.2 ETUDE DE LA DEGRADATION DU NAPHTALENE PAR L'OZONE DANS LE TUBE DENUDEUR .....	122
V.2.1 Protocole .....	122
V.2.2 Blanc du dispositif.....	122
V.2.3 Théorie cinétique.....	124
V.2.4 Résultats expérimentaux et discussions .....	124
V.3 CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	131
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>133</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>136</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>149</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>152</b>

<b>ANNEXES .....</b>	<b>155</b>
Annexe I.1 : Caractéristiques physico-chimiques des HAP (Temime-Roussel 2002).....	156
Annexe I.2 : Schémas des principales réactions dans un modèle de combustion des hydrocarbures et de formation des HAP (Duran et al. 2004). .....	157
Annexe II.1 : Traitement de la résine XAD-4 d'après Temime 2002 .....	159
Annexe II.2 : Application de la résine XAD-4 sur les parois du tube (Temime-Roussel 2002) ...	161
Annexe III.1 Mesures des HAP par le préleveur dénudeur : concentrations dans l'air .....	163
Annexe III.2 Mesures des HAP par le préleveur dénudeur : erreur relative des concentrations dans l'air.....	172
Annexe III.3 : Graphique des concentrations en BaP , O <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> et T pour les différentes campagnes de terrains .....	179
Annexe IV.1 : La pression de vapeur saturante du composé en surfusion P° <sub>L</sub> .....	181
Annexe V.1 : Tubes dénudeurs utilisés (Temime 2002).....	184
Annexe V.2 : Comparaison entre les erreurs relatives de prélèvement et la dégradation du à l'ozone.....	186



## INTRODUCTION

Si dans le passé la composition de l'atmosphère a été modifiée de façon importante par les phénomènes géologiques et biologiques, ces modifications étaient lentes et progressives. Les changements de composition observés aujourd'hui et induits par l'activité humaine sont rapides puisqu'ils ont été initiés par l'avènement de l'ère industrielle (GIEC 2001). Or un changement de la composition globale de l'atmosphère a une influence sur de nombreux paramètres physiques comme le climat ou les rayonnements atteignant la surface terrestre. De plus, des changements rapides ne donnent pas de temps aux écosystèmes pour s'adapter.

Outre les conséquences sur la géophysique planétaire, les composés chimiques rejetés dans l'atmosphère sont aussi susceptibles de nuire à la santé humaine. Les différents épisodes de pollution à Londres dans les années 50 ont causé la mort de plusieurs milliers de personnes, et actuellement la pollution liée au nuage brun d'Asie est suspectée d'entraîner la mort de plusieurs dizaines de milliers de personnes chaque année (UNEP et al. 2002).

En France, les émissions de polluants ont globalement diminué entre les années 1990 et 2004 (CITEPA et al. 2006). Les émissions de certains polluants ont même fortement chuté comme le  $\text{SO}_2$  (- 64 %) et les  $\text{NO}_x$  (- 33 %). Néanmoins l'Afsset (Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail) estimait qu'en France entre 3500 et 9500 décès étaient attribuables aux particules de diamètre inférieur à  $2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ) (Afsset et al. 2004).

Parmi les composés toxiques majoritairement issus de l'activité humaine, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) occupent une place centrale de part leur propriétés cancérigènes et mutagènes. Les HAP sont présents en très faibles quantités (du  $\text{pg.m}^{-3}$  au  $\text{ng.m}^{-3}$ ) dans les phases gazeuses et particulaires de l'atmosphère. Ces composés font l'objet d'études depuis de nombreuses années et récemment une directive européenne (directive fille n°2004/107/CE du 15 décembre 2004) a imposé leur mesure dans l'air ambiant. Celle-ci ne concerne que la phase particulaire et est actuellement réalisée à l'aide de préleveurs haut-volume ou préleveur "conventionnel". Le principe de ces préleveurs est de collecter les particules sur un filtre suivi éventuellement d'un adsorbant solide pour la collecte de la phase gazeuse. Ce type de préleveur est sujet à de nombreux artefacts car en raison des longues durées de prélèvement (généralement de l'ordre de la douzaine d'heures), les HAP associés à la

phase particulaire peuvent se volatiliser ou réagir avec des oxydants présents dans l'air. De tels phénomènes entraînent une sous-estimation des concentrations atmosphérique en phase particulaire. A l'heure où le Centre Européen de Normalisation met en place un groupe de travail (CEN/TC 264 - WG 21) devant définir une norme pour le prélèvement et l'analyse du benzo(a)pyrène (composé choisi comme représentant des HAP) dans l'air, ce travail examine la représentativité de l'échantillon collecté vis-à-vis de l'atmosphère étudiée. Cette représentativité de la collecte est, en effet, primordiale à l'évaluation des risques sanitaires induits par les HAP et donc à la mise en place de politique cohérentes de réduction de ces risques.

Pour limiter les artefacts de prélèvement rencontrés avec les préleveurs conventionnels, un système alternatif de prélèvement des HAP a été développé. Ce dispositif, appelé préleveur dénudeur, permet un prélèvement séparé des phases gazeuse et particulaire à priori sans artefact. Toutefois, il est nécessaire de tester sa fiabilité et de vérifier cette absence d'artefacts avant de l'utiliser en routine pour l'analyse des HAP atmosphériques. Ce travail a été initié par Brice Temime (Temime 2002 ; Temime *et al.*, 2004a et 2004b) qui a testé en laboratoire de nombreux paramètres sur le tube dénudeur. Il a pu notamment montrer que le tube dénudeur permettait de contourner les problèmes de volatilisation rencontrés avec le système de prélèvement conventionnel. La poursuite du travail de validation nécessitait de déployer le dispositif sur le terrain, afin de le comparer aux préleveurs conventionnels dans des conditions atmosphériques de terrain, mais également de tester la sensibilité de ce type de préleveur à des artefacts de réactivité (dégradation par des oxydants atmosphériques) au cours du prélèvement.

Après une présentation des HAP et de leurs principales caractéristiques, nous exposerons les méthodes les plus couramment utilisées pour leur mesure ainsi que les principaux problèmes qui y sont liés (Chapitre I).

Nous présenterons ensuite le protocole utilisé au LCE pour la mesure des HAP ainsi que la validation de ce protocole analytique effectué sous la forme d'une campagne d'intercalibration entre laboratoires. Dans ce même chapitre II, un résumé des travaux de validation du tube dénudeur déjà effectué par Brice Temime sera présenté.

Des campagnes de terrain réalisées conjointement avec l'INERIS (Institut National de l'Environnement industriel et des Risques) et le LCME (Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement) nous ont permis de comparer les performances des préleveurs conventionnels et des tubes dénudeur pour l'échantillonnage des HAP en phase particulaire. La discussion des résultats de ces campagnes fera l'objet des chapitres III et IV. Dans le chapitre III, nous nous intéresserons à la comparaison des



concentrations en HAP particulaire mesurées par les deux types de préleveurs. Ce point est crucial dans le contexte européen législatif relatif au suivi des concentrations de HAP dans l'atmosphère et pour la mise en place de nouvelles normes pour le prélèvement et l'analyse du benzo(a)pyrène. Le chapitre IV sera constitué par une présentation des aspects théoriques de la distribution gaz-particule des HAP après quoi les résultats expérimentaux obtenus lors de nos différentes campagnes seront exposés et commentés. L'intérêt de ce chapitre IV réside essentiellement dans l'originalité de la base de données utilisée pour l'étude de la distribution gaz-particule. En effet, c'est une des premières études en atmosphère réelle où les données expérimentales ont été obtenues avec un tube dénudeur. Or, ce type de collecteur, est le seul à ne pas perturber les équilibres gaz-particule de l'atmosphère.

Enfin, dans le chapitre V, nous présenterons le dispositif expérimental mis en place lors de ce travail pour étudier les artefacts de réactivité qui pourraient affecter les HAP gazeux lors de leur collecte dans le tube dénudeur. Ce dispositif a été utilisé pour étudier dans des conditions de laboratoire les interactions du naphthalène avec l'ozone. Les résultats obtenus seront commentés et utilisés pour estimer l'importance de l'artéfact de réactivité dans des conditions de terrain.

# CHAPITRE I

## CHAPITRE I : CONTEXTE DE L'ETUDE

### I.1 GENERALITES SUR LES HAP

#### I.1.1 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Les HAP sont des composés organiques constitués de carbone et d'hydrogène possédant deux ou plusieurs noyaux aromatiques fusionnés. Ils sont généralement formés lors de combustions incomplètes de matériaux organiques et sont présents dans tous les compartiments de l'environnement. On en a identifié plus d'une centaine dans l'atmosphère urbaine (Seinfeld et al. 1998).

Certains HAP sont plus étudiés en raison de leur impact sanitaire, comme le benzo(a)pyrène et les 15 autres HAP considérés comme prioritaires par l'US EPA (Environmental Protection Agency) (figure I.1).

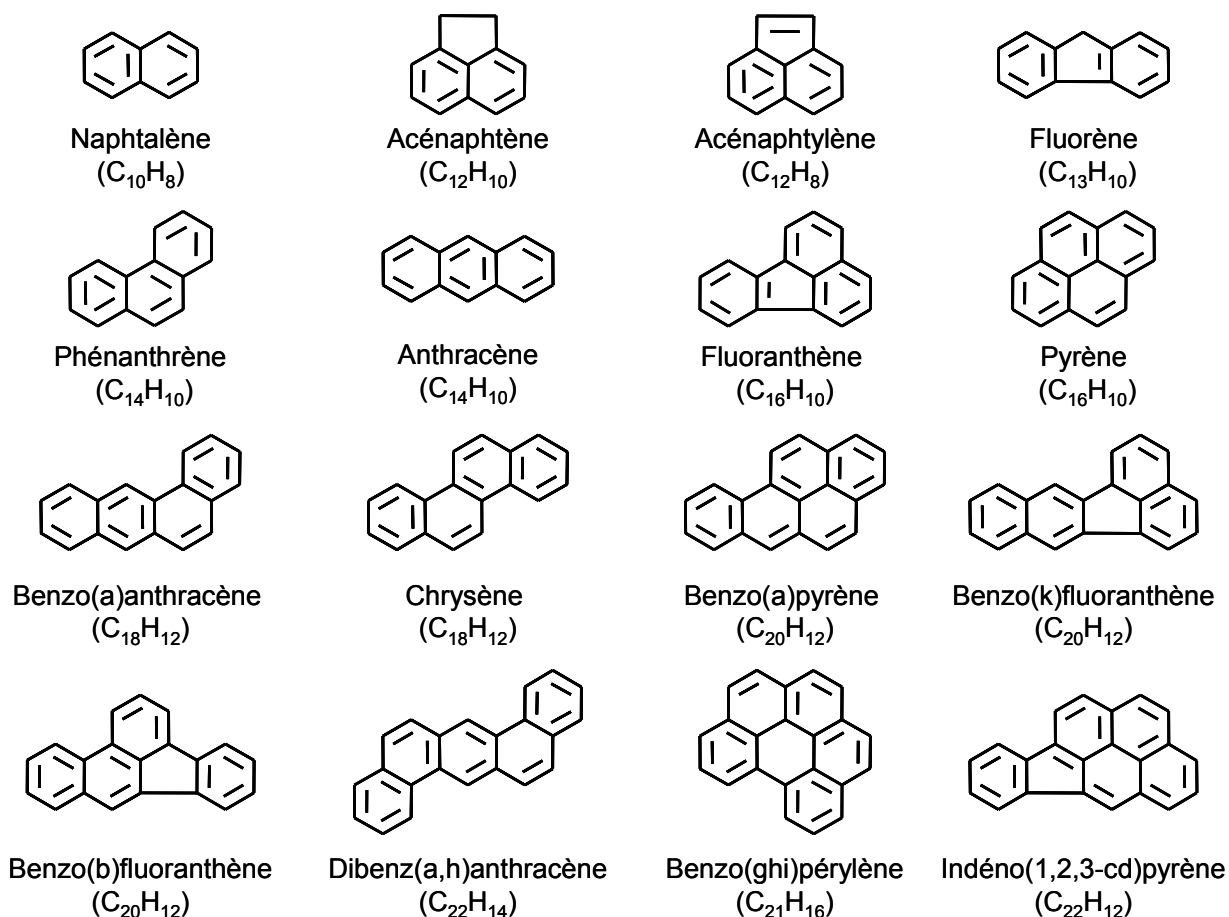


Figure I.1 : Liste des HAP généralement surveillés dans l'environnement selon les recommandations de l'US EPA (polluants prioritaires).

A température ambiante ils existent à l'état pur sous forme de cristaux solides. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont rassemblées à l'annexe I.1.

## I.1.2 Origine des HAP

Les HAP sont formés en grande majorité par la pyrolyse et la pyrosynthèse lors de la combustion incomplète de matières organiques comme l'incinération des déchets, la combustion du bois, du charbon, le fonctionnement des moteurs à essence ou des moteurs diesels. La nature et l'abondance des HAP formés dépendent du combustible de base, du mode et de la température de combustion, de la proportion d'oxygène (Marr et al. 1999; Ledesma et al. 2000; Mastral et al. 2000) (figure I.2).

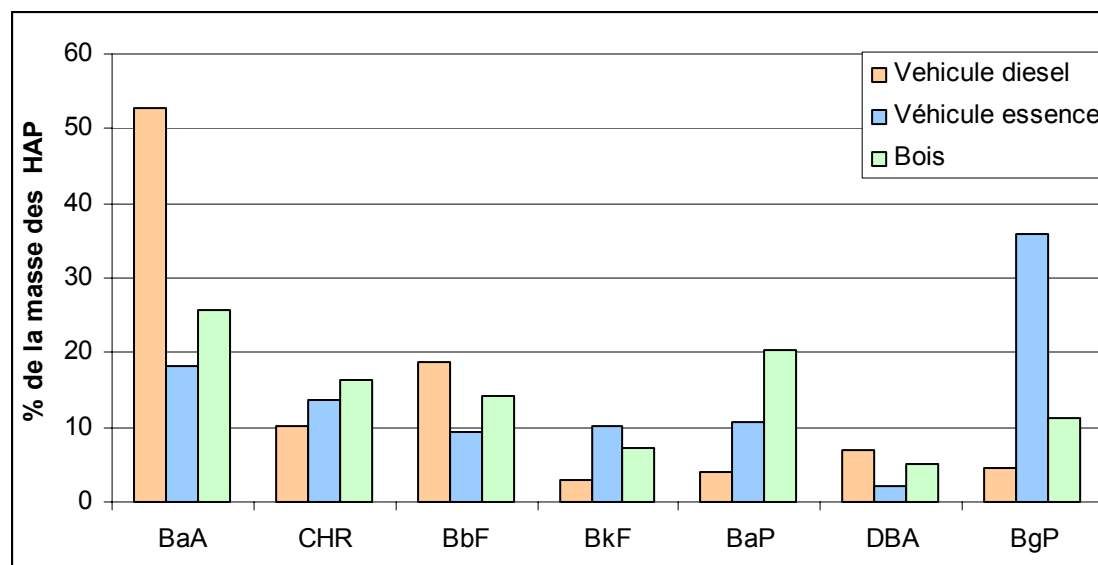
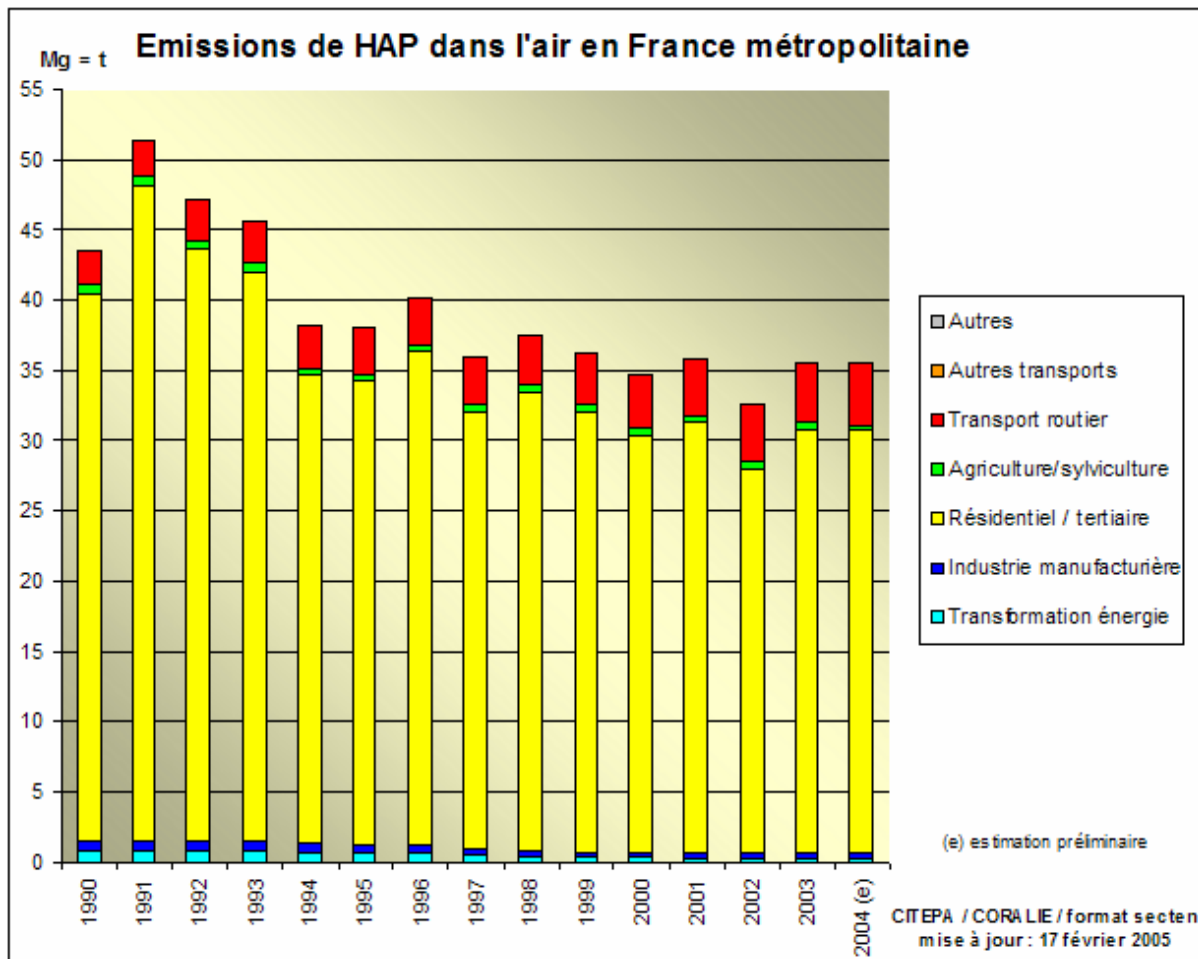


Figure I.2 : Exemple de profils d'émissions en HAP particulières pour les sources véhiculaire diesel (Venkataraman et al. 2002), essence (Rogge et al. 1993) et de combustion de bois (de Abrantes et al. 2004).

Les émissions de HAP dans l'atmosphère en France ou en Europe sont essentiellement anthropiques. La quantité de HAP ainsi que la répartition des sources varient fortement suivant les HAP pris en compte par les différentes études. Par exemple le CITEPA (CITEPA et al. 2006) en ne prenant en compte que 4 HAP (benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène et indéno(1,2,3-cd)pyrène) donne une émission totale pour la France de 35 tonnes en 2004. Pour ces HAP c'est le secteur résidentiel/tertiaire qui est responsable à 85% des émissions (figure I.3). En prenant en compte un plus grand nombre de HAP les quantités émises sont bien sur plus importantes mais la répartition des sources peut également changer. Ainsi dans les précédentes études, où il prenait en compte un nombre plus important de HAP, le CITEPA donnait des émissions de 251 tonnes pour l'année 2002 dues à 37% au secteur résidentiel/tertiaire et 32 % au transport (ASCOPARG et al. 2004).



**Figure I.3 : Les émissions de HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) présentées sont celles des 4 HAP suivants : benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène et indéno(1,2,3-cd)pyrène (source CITEPA).**

Quels que soient les HAP retenus pour estimer les émissions, celles-ci sont globalement en baisse en France sur la période 1990 à 2003. Ceci a été permis par les réglementations sur la qualité des combustibles, sur les émissions des véhicules automobiles, ainsi que sur les émissions des activités industrielles et des installations de combustion.

On peut également noter leur présence dans les combustibles fossiles (charbons, pétroles) due à la dégradation de matériaux organiques à pression élevée et température réduite.

### I.1.3 Impact sanitaire des HAP

Les HAP sont largement étudiés en raison de leur toxicité et de leur pouvoir cancérigène (tableau I.1). Le parlement européen et le conseil de l'union européenne ont dans la directive 2004/107/CE décidé la mesure du benzo(a)pyrène comme traceur du risque cancérigène des HAP :

*«(3) Les preuves scientifiques montrent que (...) certains hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des agents carcinogènes génotoxiques pour l'homme et qu'il n'existe pas de seuil identifiable au dessous duquel ces substances ne présentent pas de risque pour la santé des personnes. Leurs effets sur la santé des personnes et l'environnement s'exercent à travers les concentrations dans l'air ambiant et à travers le dépôt. Eu égard au rapport coût-efficacité, il n'est pas possible d'atteindre dans certains secteurs spécifiques des concentrations (...) d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant qui ne représentent pas un risque significatif pour la santé des personnes.*

*(4) En vue de réduire au minimum les effets nocifs sur la santé humaine, en étant particulièrement attentif aux populations sensibles, et sur l'environnement dans son ensemble, (...) des hydrocarbures aromatiques polycycliques en suspension dans l'air, des valeurs cibles, qui doivent être respectées dans la mesure du possible, devraient être fixées. Le benzo(a)pyrène devrait être utilisé comme traceur du risque cancérigène lié aux hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant. »*

Cette mesure réglementaire concerne uniquement la phase particulaire dans la mesure où le benzo(a)pyrène est présent uniquement dans cette phase. La valeur cible pour ce composé est de 1 ng.m<sup>-3</sup>.

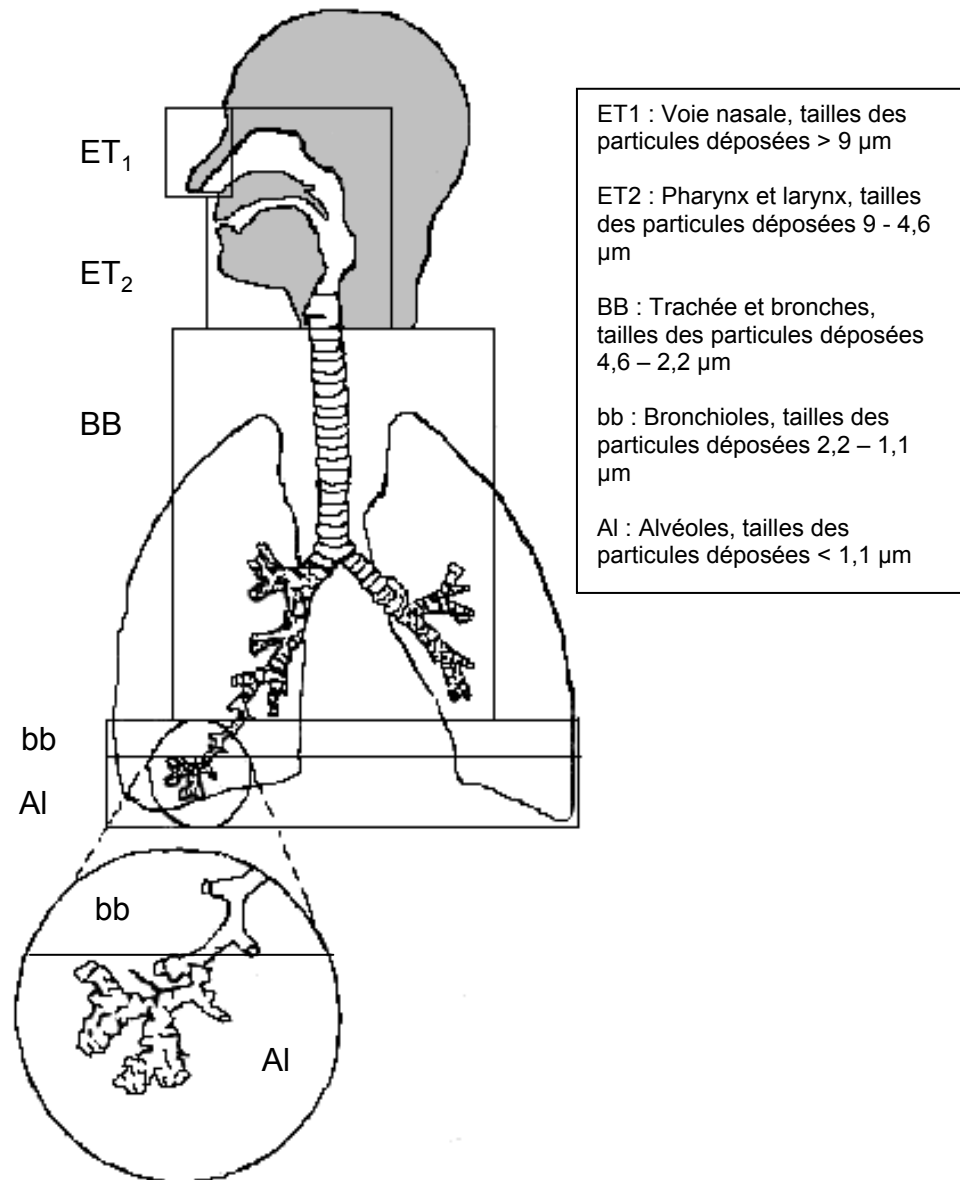
**Tableau I.1 : Potentiel cancérigène des HAP d'après l'IARC (International Agency for Research on Cancer).**

HAP	Classement IARC	HAP	Classement IARC
Naphtalène	2B	Benz(a)anthracène	2A
Acénaphène	n.e.	Chrysène	3
Acénaphthylène	n.e.	Benzo(b)fluoranthène	2B
Fluorène	3	Benzo(k)fluoranthène	2B
Phénanthrène	3	Benzo(a)pyrène	2A
Anthracène	3	Dibenz(a,h)anthracène	2A
Fluoranthène	3	Benzo(ghi)pérylène	3
Pyrène	3	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	2B

**2A : probablement cancérigène pour l'homme ; 2B : peut-être cancérigène pour l'homme ; 3 : inclassable quant à la cancérogénicité pour l'homme (possibles mais insuffisamment étudiée) ; n.e. : non étudié.**

L'impact sanitaire des HAP en phase particulaire ou en phase gazeuse n'est pas le même en raison du temps de séjour dans les poumons (plus court en phase gazeuse). Il dépend également de la taille de particules sur lesquelles se trouvent les HAP qui déterminera leur capacité à pénétrer dans le poumon. En effet plus les particules sont fines, plus elles

peuvent pénétrer profondément le système respiratoire (Berico et al. 1997; Wang et al. 2002) : les particules de diamètre inférieur à  $2,2 \mu\text{m}$  franchissent les voies de respiration haute (nez et pharynx) et peuvent atteindre les bronchioles et alvéoles pulmonaires (figure I.4) où elles sont éliminées en plusieurs semaines.



**Figure I.4 : Déposition des particules en fonction de leur diamètre dans les différentes parties du système respiratoire humain (Berico et al. 1997).**

Une étude (Ruddel et al., 1999) comparant certains effets biologiques d'émanations diesel filtrées (débarrassées de leur phase particulaire) ou non filtrées, confirme que les effets nocifs observés sont essentiellement liés à la phase particulaire (par comparaison avec la phase gazeuse) de ces émissions. Les composés adsorbés sur les particules semblent être responsables de la plus grande part des effets observés (Murphy et al., 1998).

Aussi pour estimer au mieux l'impact sanitaire des HAP il est important de connaître leur comportement dans l'atmosphère et notamment leurs interactions avec les particules.

## **I.2. LES HAP ET L'ATMOSPHERE**

### **I.2.1 Variation spatiale et temporelle de la concentration des HAP**

Dans l'atmosphère, les concentrations de HAP particulières sont très variables. Elles peuvent être très différentes entre un lieu très reculé, comme l'Antarctique, où elles sont de quelques dizaines de  $\text{pg.m}^{-3}$  (Halsall et al. 1997), et un lieu très urbanisé, où les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de  $\text{ng.m}^{-3}$ , comme à Santiago du Chili (Didyk et al. 2000). Au niveau local il existe également de fortes variations qui vont dépendre de la distance aux sources d'émissions.

On remarque également une variabilité saisonnière marquée par des concentrations plus importantes en hiver (Menichini et al. 1999; Mantis et al. 2005). Ce phénomène peut s'expliquer principalement par trois processus :

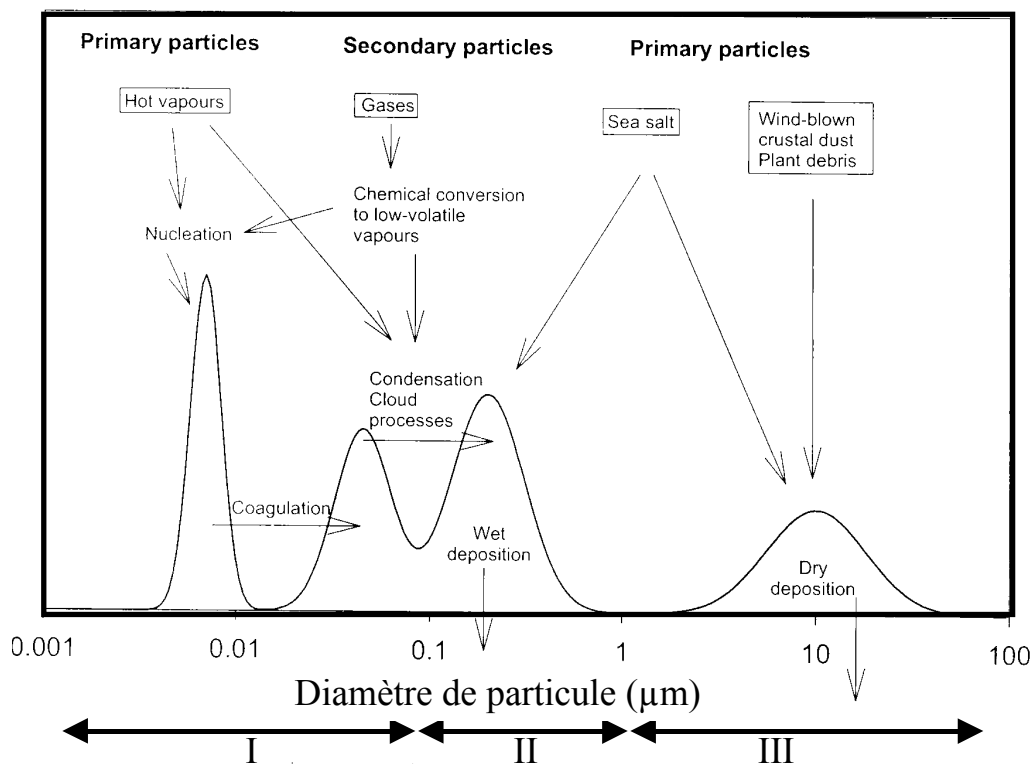
- l'augmentation des émissions dues au chauffage domestique,
- les processus de dégradation des HAP qui sont moins importants l'hiver que l'été (moins de photodégradation),
- une plus grande stabilité de la colonne atmosphérique en hiver, qui limite les phénomènes dispersifs.

### **I.2.2 La phase particulaire dans l'atmosphère**

Dans l'atmosphère, les particules constituent un ensemble extrêmement hétérogène, en terme de taille, de forme (sphérique, agrégats, en longueur...), de source (naturelles ou anthropiques), de composition (proportion de composés minéraux et organiques), et de mode de formation (particules primaires, émises directement dans l'atmosphère et particules secondaires, issues de processus de nucléation). Parmi les nombreux critères de classification des particules, la taille représente l'un des paramètres les plus importants. La notion de diamètre équivalent aérodynamique est communément utilisée dans les études environnementales. Par définition, le diamètre équivalent aérodynamique d'une particule est celui d'une particule modèle sphérique, de densité unitaire qui aurait les mêmes caractéristiques aérodynamiques que la particule considérée. Cette désignation qui tient compte de la forme, de la masse, et de la densité des particules, est commode pour comparer des particules ayant des caractéristiques différentes. La distinction en taille concorde généralement avec les autres critères (source, mode de formation, composition chimique). En considérant ce critère, Bidleman (1988) distingue ainsi trois types de particules (figure I.5).



- Particules du mode nucléation ( $0,08 \mu\text{m} \leq \varnothing$ ) (I, Figure I.5) : Ces particules proviennent majoritairement de la nucléation homogène d'espèces gazeuses, c'est à dire de la conversion gaz-particule qui correspond à un changement de phase possible lorsque la pression de vapeur des composés condensables est suffisamment élevée. Ces particules tendent très rapidement à former des particules de plus grande taille (particules du mode accumulation), suite aux mouvements aléatoires lors desquels ces particules s'entrechoquent et coagulent, et en servant de supports à la nucléation hétérogène pour les gaz de faible pression de vapeur saturante. Leur durée de vie est donc plutôt courte, de l'ordre de quelques minutes à quelques heures. On retrouve donc ces particules dans l'atmosphère uniquement à proximité des sources d'émission.



**Figure I.5 : Présentation des différents modes de particules. L'origine, ainsi que les voies d'élimination sont indiquées (D'après Seinfeld et Pandis, 1998).**

- Particules du mode accumulation ( $0,08 \mu\text{m} \leq \varnothing \leq 1 \mu\text{m}$ ) (II, Figure I.5) : Ces particules sont issues de la coagulation des particules du mode nucléation et de la nucléation hétérogène d'espèces gazeuses. Le mode accumulation est ainsi appelé car les procédés d'élimination atmosphérique de ces particules sont moins efficaces que pour les autres modes. Ces particules sont en effet trop petites pour subir efficacement les processus de dépôt sec et humide (Cf. I.2.4). Elles sont aussi trop

peu nombreuses pour coaguler et former des particules plus grosses. Ainsi leur temps de vie dans l'atmosphère peut être de l'ordre la semaine. Selon les conditions climatiques, ces particules sont susceptibles d'être transportées sur des distances de plusieurs centaines voire milliers de kilomètres (Baek et al. 1991; Halsall et al. 1997; Seinfeld et al. 1998).

- Particules en mode grosses particules ( $\varnothing \geq 1 \mu\text{m}$ ) (III Figure I.3) : Elles sont généralement issues de processus mécaniques naturels (érosion éolienne, embruns marins, volcans, particules des plantes) ou anthropiques (usure de pneus, garnitures de freins et d'embrayage, travaux du bâtiment). Leur taille peut aller jusqu'à 40  $\mu\text{m}$  environ. Le temps de vie de ces particules est de l'ordre de quelques heures à quelques jours, car ces particules sont rapidement éliminées par dépôt sec, essentiellement par sédimentation.

Les particules constituent un ensemble hétérogène, en terme d'origine et de mode de formation. Leur composition résulte d'une combinaison d'éléments variés. La matière sèche des particules est constituée d'ammonium, de sulfates, nitrates et chlorures, de composés carbonés (organiques et élémentaires), de métaux (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn) et de minéraux insolubles à (Harrison et al. 1995). La proportion de chacun de ces composés diffère selon l'origine de la particule considérée.

La proportion d'eau qui entre dans la composition de la particule varie linéairement en fonction du taux d'humidité relative atmosphérique et peut représenter plus de 50% en masse des particules fines (pour une humidité relative élevée, 80%) (McMurry 2000).

De par les propriétés physico-chimiques de ces différents constituants, il est fort possible que plusieurs fractions coexistent dans la plupart des particules fines (Masclat et Cachier, 1998) :

- Une fraction minérale, soluble dans l'eau
- Une fraction minérale insoluble,
- Une fraction carbonée élémentaire (i.e. Elemental Carbon, ou black carbon), constituée d'un ou de plusieurs noyaux de carbone (microsphérules de carbone) de taille égale à 30 nm (Ishiguro et al. 1997; Kasparian et al. 1998). Cette fraction, généralement considérée comme apolaire, est composée essentiellement d'atomes de carbone en structure hexagonale de type graphite, (Seinfeld et al. 1998), auxquels s'ajoutent en petite quantité d'autres éléments, tels que de l'oxygène, l'azote, et l'hydrogène.
- Une fraction carbonée organique (i.e. Organic Carbon). Cette fraction regroupe des centaines de composés organiques de polarité variée et seule une petite partie (10 à

20%) de cette fraction est identifiée (Rogge et al. 1993; McDow et al. 1994). Il est possible de distinguer dans la matière organique particulaire, les composés organiques «primaires» (alcanes, C<sub>17</sub> à C<sub>36</sub>, alcènes, aromatiques et polyaromatiques), majoritairement d'origine anthropique (Broddin et al. 1980), et les composés organiques secondaires, ayant de faibles pressions de vapeur saturante (acides carboxyliques, aldéhydes, cétones, quinones, esters, phénols, alcools...). Ces derniers proviennent de réactions d'oxydation de composés gazeux atmosphériques (tels que des aromatiques, alcanes, alcènes, aldéhydes, terpènes), puis de la nucléation hétérogène des produits formés (Stephanou 1992; Fraser et al. 1998; Alves et al. 2000; Turpin et al. 2000; Kendall et al. 2001; Schauer et al. 2002).

### I.2.3 Partition des HAP dans les phases gazeuse et particulaire

La présence des HAP simultanément dans les phases gazeuse et particulaire atmosphériques peut résulter de deux processus :

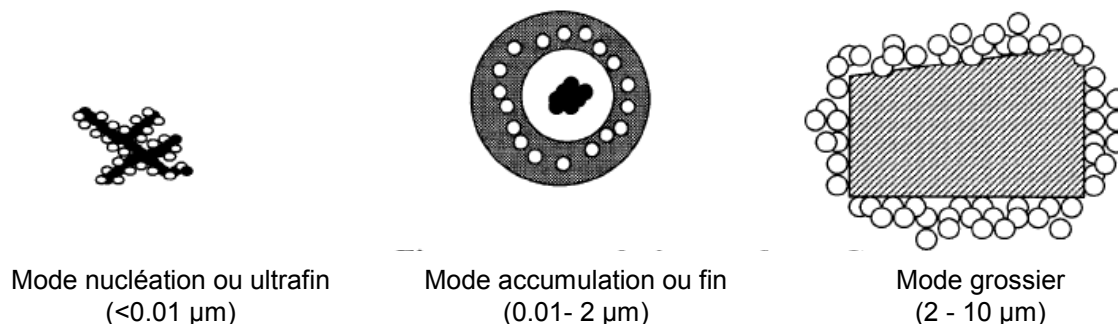
- La condensation homogène et hétérogène (Nikolaou et al. 1984; Van Vaeck et al. 1984),
- La sorption (adsorption + absorption) (Bidleman, 1988 ; Goss et Schwarzenbach, 1998 ; Pankow, 1987 ; Pankow, 1994 ; Yamakasi *et al.*, 1982).

Pour que le phénomène de condensation ait lieu, il faut que la concentration en HAP dépasse un seuil critique, représenté par la pression de vapeur saturante. Cette caractéristique physique dépend à la fois de la température et du composé considéré. Pour la grande majorité des HAP, la pression de vapeur saturante correspond à des concentrations très élevées qui ne sont rencontrées qu'un court instant, au sein même de l'émission, lors de son refroidissement. Les HAP vont alors se condenser à la surface des noyaux carbonés et des cendres formés.

D'autres phénomènes, mettant en jeu la sorption, interviennent. La sorption désigne l'association de molécules gazeuses avec tout corps à l'état condensé (solide ou liquide), à des niveaux de concentrations largement en deçà des pressions de vapeur saturante. Les forces mises en jeu sont de faible intensité, de type Van der Waals, et ne modifient pas la structure molaire des composés. De ce fait, les phénomènes de sorption sont facilement réversibles. Dans l'atmosphère, les particules représentant une très grande surface disponible, la partition entre phases gazeuse et solide va se dérouler prioritairement sur ce support.

La surface et la morphologie très variée des particules donnent lieu à deux mécanismes (Figure I.6). Dans le cas d'une surface solide, seule l'**adsorption** intervient. Dans le cas d'une surface plus ou moins amorphe et visqueuse, l'adsorption des HAP peut entraîner leur

incorporation au sein même de la matrice particulaire, l'**absorption**. Compte tenu des caractéristiques physico-chimiques des HAP (faible solubilité dans l'eau, Kow élevé), ces deux mécanismes vont se dérouler préférentiellement sur les fractions carbonées élémentaire (pour l'adsorption) et organique (pour l'absorption).



**Figure I.6 : Association schématique des HAP (cercles blancs) à l'aérosol, montrant l'adsorption au mode nucléation, l'absorption dans les couches liquides (couche organique en sombre) du mode accumulation et l'adsorption multi couches au mode grossier de l'aérosol (Venkataraman et al. 1999).**

La distribution des HAP entre les deux phases sera dépendante des caractéristiques physico-chimiques du HAP, telles que la pression de vapeur saturante qui reflète la volatilité et donc la capacité d'un composé à rester en phase gazeuse ou à se volatiliser, des caractéristiques physico-chimiques des particules, telles que leur surface ou leur composition, et des conditions environnementales, telles que la température.

De nombreux modèles ont été proposés pour représenter la distribution gaz-particules des HAP, ils seront présentés dans la partie IV.1.

## **I.2.4 Puits de HAP**

Il existe deux voies de disparition des HAP de l'atmosphère : le dépôt, sec ou humide, et la réactivité.

### ***1.2.4.1 Le dépôt sec et le dépôt humide***

Ce sont les processus d'élimination physique des HAP par transfert de l'atmosphère vers le sol, l'eau ou les végétaux.

Le dépôt sec comprend les processus de sédimentation et d'impaction pour les particules et le processus de diffusion pour les gaz. Il est très largement influencé par la taille des particules et concerne essentiellement les particules du mode grossier.

Le dépôt humide, lié aux précipitations, comprend deux processus : le rain out (incorporation au moment de la formation de la goutte) et wash out (incorporation lors de sa chute).

### ***1.2.4.2 Réactivité des HAP***

La réactivité des HAP dans l'atmosphère est un processus important de leur élimination. Les réactions auront lieu en phase gazeuse ou en phase particulaire, selon leur présence dans les différentes phases.

Les principaux modes de dégradation sont par des réactions chimiques avec de nombreux réactifs comme OH<sup>·</sup>, NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HNO<sub>3</sub>.

#### ***1.2.4.2.1 en phase gazeuse***

Pour les HAP présents en phase gazeuse (2 à 4 cycles) la voie principale de dégradation est la réaction avec le radical OH<sup>·</sup> avec des temps de demi-vie de l'ordre de l'heure. La réaction avec NO<sub>3</sub> a lieu essentiellement la nuit en raison du caractère photosensible de ce radical (tableau I.2)

**Tableau I.2 : Estimation des temps de demie-vie des HAP gazeux à partir des cinétiques de dégradation déterminées expérimentalement (Zielinska 2005).**

HAP	OH <sup>a</sup> (jour)	NO <sub>3</sub> <sup>b</sup> (nuit)	O <sub>3</sub> <sup>c</sup> (jour et nuit)
Naphtalène	6,8 h	1,5 a	> 80 j
Acénaphène	1,5 h	1,2 h	> 30 j
Acénaphthylène	1,3 h	6 min	43 min
Fluorène	26,4 h	–	–
Phénanthrène	11,2 h	4,6 h	41 j
Anthracène	8,6 h	–	–
Fluoranthène	~ 2,9 h	~1a	–
Pyrène	~ 2,9 h	~ 120 j	–

<sup>a</sup> Pour une concentration moyenne (12 heures de jour) en OH de  $1,6 \cdot 10^6$  molécules.cm<sup>-3</sup>. <sup>b</sup> Pour une concentration moyenne (12 heures de nuit) en NO<sub>3</sub> de  $5 \cdot 10^8$  molécules.cm<sup>-3</sup>, et en NO<sub>2</sub> de  $2,4 \cdot 10^{11}$  molécules.cm<sup>-3</sup>. <sup>c</sup> pour une concentration moyenne (24 heures) en O<sub>3</sub> de  $7 \cdot 10^{11}$  molécules.cm<sup>-3</sup>.

#### ***1.2.4.2.2 en phase particulaire***

Pour les HAP les moins volatils (présents essentiellement en phase particulaire) leur dégradation va être un peu moins influencée par la réaction avec OH<sup>·</sup>, et les réactions de photo-oxydation, d'ozonation ou de nitration peuvent avoir une part non négligeable dans la dégradation de ces composés (tableau I.3).

**Tableau I.3 : Facteurs influençant la dégradation du BaP associé à l'aérosol de combustion de bois (Kamens et al. 1990).**

	C (ppm)	T°C	Temps de demi-vie (h)
hv		20	0,49
O <sub>3</sub>	0,2	6	4,5
NO <sub>2</sub>	0,2	24	80
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,008	16	192
HNO <sub>3</sub>	0,025	24	1070

De nombreux paramètres influent sur la réactivité des HAP en phase particulaire comme les caractéristiques physicochimiques de la particule, l'humidité relative, la concentration en HAP et la température.

Les différentes études sur la photodégradation des HAP ont montré que celle-ci dépendait pour beaucoup de la nature des substrats sur lesquels les HAP sont adsorbés (Behymer et al. 1985; Behymer et al. 1988; Dunstan et al. 1989). Certains supports comme les particules de silice, l'alumine ou la glace facilitent la dégradation des HAP tandis que la cendre ou le carbone élémentaire inhibent fortement la réactivité (tableau I.4). De la même façon la composition de la phase organique des particules peut fortement influencer la réactivité des HAP, par exemple la présence de méthoxyphénols augmente fortement la photodégradation des HAP (McDow et al. 1994).

La présence d'eau semble également influencer la dégradation des HAP, mais ses effets peuvent être variables suivant le mode de dégradation. Par exemple (Kamens et al. 1988) observe une augmentation de la dégradation des HAP exposés à la lumière solaire dans des particules issues de la combustion de bois, lorsque l'humidité relative augmente. En revanche pour une dégradation des HAP par l'ozone, sur des particules de suie produites en laboratoire, l'humidité relative a un rôle inhibiteur.

Une plus forte concentration en HAP sur la particule semble ralentir la dégradation de ceux-ci (Kamens et al. 1988) probablement en raison d'un « manque » de place à la surface de la particule.

**Tableau I.4 : Temps de demi-vie (en heures) des HAP dégradés par photolyse sur différents supports d'adsorption (Behymer et al. 1985).**

	<b>Gel de silice</b>	<b>Alumine</b>	<b>Cendre</b>	<b>Carbone élémentaire</b>
<b>ACE</b>	2,0	2,2	44	-
<b>FLUO</b>	110	62	37	>1000
<b>PHE</b>	150	45	49	>1000
<b>ANT</b>	2,9	0,5	48	310
<b>FLA</b>	74	23	44	>1000
<b>PYR</b>	21	31	46	>1000
<b>BaA</b>	4,0	2,0	38	650
<b>CHR</b>	100	78	38	690
<b>BaP</b>	4,7	1,4	31	570
<b>BgP</b>	7	22	29	>1000

Les réactions avec l'ozone des HAP particulaires sont plus rapides que pour les HAP en phase gazeuse (Pitts et al. 1986). Ainsi pour Mmerek (Mmerek et al. 2004) la dégradation de l'anthracène par l'ozone à l'interface air-eau peut être d'une importance comparable dans l'atmosphère à la réaction avec OH en phase gazeuse.

Les HAP particulaires réagissent également avec les composés nitrés NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HNO<sub>3</sub> (Nielsen 1984; Pitts et al. 1985; Esteve et al. 2004; Esteve et al. 2006).

Différentes études nous permettent d'établir des échelles de réactivité :

Echelle de réactivité des HAP en journée (Kamens et al. 1988)



Echelle de réactivité des HAP (sur des particules de graphites prises comme modèle) exposé à NO<sub>2</sub> (Esteve et al. 2004),



Echelle de réactivité des HAP pour les réactions électrophiles (valable dans l'environnement pour peu ou pas de lumière) (Nielsen 1984)



Il est dès à présent intéressant de noter que pour chacune de ces échelles relatives, le benzo(a)pyrène apparaît comme l'un des HAP les plus réactifs.

Les produits de dégradation des HAP peuvent être des nitroHAP, des acides dicarboxyliques polycycliques ou dialdéhydes polycycliques (Jang et al. 1997).



### **I.3 LA MESURE DES HAP DANS L'ATMOSPHERE**

En raison de leurs faibles concentrations et de leur présence dans différentes phases de l'atmosphère, il n'existe pas de mesure en temps réel des HAP atmosphériques. Il faut à la fois réaliser une concentration des HAP pour obtenir des quantités mesurables et les extraire de leurs matrices. La mesure des HAP est donc composée d'un prélèvement qui permet de collecter tous les HAP présents dans l'atmosphère (soit sur un filtre pour les HAP particulaires ou sur un adsorbant solide pour les HAP gazeux) suivi d'une extraction qui permet de séparer le HAP de la particule ou du support de prélèvement. A la suite de cette étape d'extraction il faut généralement concentrer l'échantillon pour ensuite pouvoir l'analyser.

#### **I.3.1 Prélèvement des deux phases**

Il existe de nombreux types de préleveurs pour les HAP. Néanmoins certains d'entre eux sont principalement utilisés pour collecter uniquement la phase particulaire comme les impacteurs en cascade ou les précipitateurs électrostatiques (Kaupp et al. 1992). Aussi nous nous intéresserons seulement au préleveur le plus couramment utilisé, le préleveur appelé ici "conventionnel" et au préleveur dénudeur.

##### ***I.3.1.1 Le préleveur haut volume :***

Le préleveur haut volume est la technique majoritairement utilisée pour les prélèvements simultanés des phases gazeuse et particulaire.

Il est composé d'un filtre pour la collecte des particules suivi d'un adsorbant solide pour la collecte de la phase gazeuse.

Différents filtres peuvent être utilisés avec ce type de préleveur : les filtres en fibres de verre (Glass Fiber Filter), les filtres en fibres de quartz (Quartz Fiber Filter), les membranes téflons PTFE, les filtres en fibres de verre téflonnés PTFE.

La phase gazeuse est collectée par un adsorbant solide. Pour les HAP les plus couramment utilisés sont les mousses de polyuréthane (PUF), le tenax, les résines amberlite XAD-2 et XAD-4 (Lee et al. 2004).

Le débit de pompage est généralement compris entre 20 et 50 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. Les durées de prélèvement sont le plus couramment comprises entre 12 à 24 heures mais peuvent s'étendre entre 4 heures (Gustafson et al. 1997; Fernandez et al. 2002) et plusieurs jours (Kaupp et al. 1999; Sanderson et al. 2005) pour collecter une masse suffisante de particule.

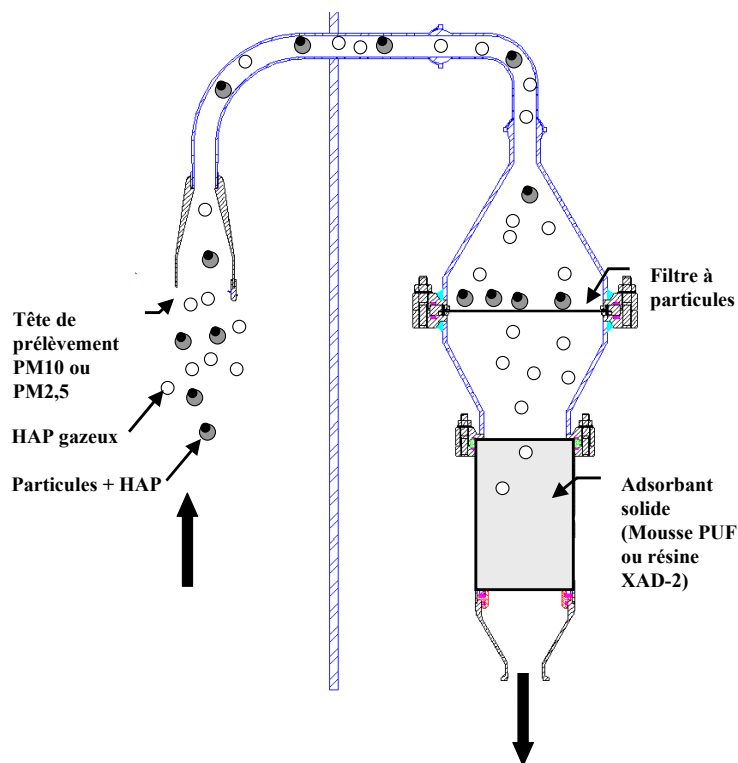


Figure I.7 : Schéma de fonctionnement d'un préleveur grand volume.

### ***1.3.1.2 Le préleveur dénudeur :***

Ce type de préleveur a fait l'objet de nombreux développements au cours des dernières années (Lane et al. 1988; Coutant et al. 1989; Gundel et al. 1995) en raison des nombreux artefacts de prélèvement (Cf. I.4) rencontrés sur les préleveurs conventionnels.

Le préleveur dénudeur se compose d'un tube dénudeur pour collecter la phase gazeuse suivi d'un filtre et d'un adsorbant solide pour collecter la phase particulaire.

Ce type de préleveur utilise la grande différence de vitesse de diffusion existant entre les molécules de gaz et les particules. Lorsque le flux d'air dans le tube est laminaire, les molécules de gaz, par diffusion, vont entrer en contact avec les parois du tube. Ces dernières, si elles sont enduites d'un adsorbant adéquate, peuvent alors piéger les molécules de gaz. En raison de leur vitesse de diffusion plus faible les particules ne vont pas atteindre les parois du tube et elles seront piégées par le filtre. A cause de l'élimination de la phase gazeuse en amont du filtre il y a une rupture d'équilibre de la partition gaz particule et les composés présents sur la particule peuvent se volatiliser de manière significative pour les HAP les plus légers (Kavouras et al. 1999). Ils sont alors récupérés par un adsorbant solide placé en aval du filtre.

Il existe plusieurs configurations possibles pour les tubes dénudeurs : en plaque parallèle (Kavouras et al. 1999), tube annulaire, et en nid d'abeille.

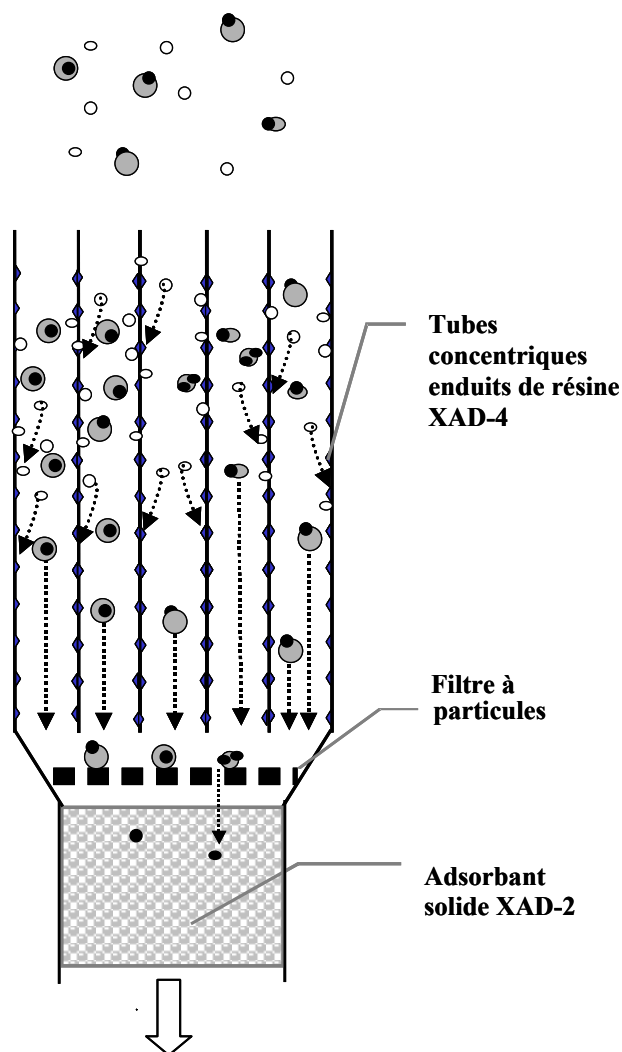


Figure I.8 : Schéma de fonctionnement d'un tube denuder. Les courbes en pointillés indiquent la diffusion des molécules gazeuses, tandis que les droites verticales en pointillés indiquent la transmission des particules au travers du tube (Temime 2002).

### I.3.2 Extraction

Le but de l'extraction est de séparer les HAP de leur support de prélèvement pour les HAP gazeux et leur matrice particulaire pour les HAP particulaires et de les transférer dans le solvant utilisé pour la méthode d'analyse.

Il existe de nombreuses méthodes d'extraction et nous nous intéresserons à trois méthodes utilisées par les différents laboratoires participant à ce travail : l'extraction au Soxhlet, par ultrason et l'ASE (accelerated solvent extraction).

### ***1.3.2.1. L'extraction au Soxhlet***

L'extraction au Soxhlet, considérée comme la méthode de référence, permet de réaliser des extractions continues solide-liquide à l'aide de cycles de vaporisation-condensation du solvant. Généralement des solvants non ou faiblement polaires tels que le dichlorométhane, le cyclohexane ou un mélange de solvants de polarités différentes (hexane-acétone par exemple) sont utilisés. Cette technique est couramment pratiquée pour l'extraction des HAP particulaires piégés sur filtres (Pineiro-Iglesias et al. 2004; Dallarosa et al. 2005; Galarneau et al. 2006; Lin et al. 2006; Yang et al. 2006) et des HAP gazeux piégés sur des cartouches de PUF (Dachs et al. 2000; Peters et al. 2000; Fernandez et al. 2002) ou sur de la résine XAD-2 (Buehler et al. 2001; Conde et al. 2004). Cette méthode présente l'avantage d'être simple d'utilisation et efficace. Toutefois, une extraction nécessite généralement une grande quantité de solvant (100 à 250 ml) et l'extraction des HAP dure entre 6 et 24 heures.

### ***1.3.2.2 L'extraction aux ultrasons***

L'extraction aux ultrasons a été appliquée par de nombreux auteurs pour l'extraction des HAP particulaires piégés sur un filtre (Crimmins et al.; Mader et al. 2000; Fernandez et al. 2002; Park et al. 2002; Re-Poppi et al. 2005) et pour l'extraction des HAP gazeux piégés sur de la résine XAD-2 (Gundel et al. 1995) et XAD-4 ((Gundel et al. 1999; Peters et al. 2000). Elle est effectuée à température ambiante, ce qui permet de minimiser les pertes par évaporation. Les solvants organiques utilisés sont les mêmes que dans le cas du Soxhlet : acétone, acétonitrile, cyclohexane, hexane, dichlorométhane, benzène-méthanol, méthanol. Néanmoins, le choix du solvant approprié dépend de la matrice (Sun et al. 1998). Pour l'extraction des HAP adsorbés sur des particules urbaines, il semble que le dichlorométhane soit le plus approprié. L'extraction aux ultrasons est couramment utilisée en raison de sa rapidité (30-60 minutes) et de son efficacité d'extraction comparable, voire supérieure à l'extraction au Soxhlet (Sun et al. 1998). Un avantage supplémentaire de cette technique est la simplicité de l'équipement nécessaire : il s'agit soit de plonger une sonde génératrice d'ultrasons dans l'échantillon à extraire, soit de placer l'échantillon dans une cuve à ultrasons. Cette technique d'extraction présente toutefois l'inconvénient de ne pas être compatible avec l'utilisation de l'eau comme solvant. En effet, l'énergie produite par les ultrasons semble dégrader des molécules d'eau, qui forment alors des radicaux  $\text{OH}^\cdot$  et  $\text{H}^\cdot$  (Wheat et al. 1997), dont la réactivité avec les HAP est connue. De plus, comme cela avait été noté pour l'extraction au Soxhlet, les ultrasons nécessitent des volumes de solvant importants.

### ***1.3.2.3. L'extraction ASE (Accelerated Solvent Extractor)***

L'ASE a été introduite en 1995 et est approuvée par l'US EPA (méthode 3545). Cette méthode également appelée PFE (Pressurized fluid extraction) (Schantz et al. 1997) ou PLE (Pressurized liquid extraction) (Ravindra et al. 2006) effectue l'extraction dans des conditions de température et de pression élevées (pour les HAP température de 100°C et pression de 140 bars, US EPA 3545). La combinaison d'une température et d'une pression élevée permet d'augmenter la vitesse de diffusion du solvant au travers des interstices de la matrice, d'augmenter la désorption des composés adsorbés, et d'accroître le pouvoir de solvation du solvant tout en évitant les phénomènes d'ébullition. Ces conditions accélèrent le processus d'extraction (le temps de l'extraction est de 5 à 15 minutes), avec une utilisation minimale de solvant (15 ml de solvant par échantillon, généralement un mélange acétone-dichlorométhane ou acétone-hexane). De plus, l'automatisation de la méthode permet d'effectuer jusqu'à 24 extractions successives, (ASE 200, Dionex) dans des conditions de parfaite reproductibilité. Les rendements d'extraction obtenus pour diverses matrices (sédiments marins SRM 1941a, SRM 1944 ; tissu de moules SRM 2974 ; particules atmosphériques SRM 1649a) sont de 100% et sont comparables aux rendements des méthodes d'extraction par SFE, Ultrasons et Soxhlet (Heemken et al. 1997). Pour l'extraction des HAP de masse molaire élevée associés aux particules diesel (SRM 1650 et SRM 2975), cette méthode a donné des rendements supérieurs à ceux obtenus avec un Soxhlet (Schantz et al. 1997).

### **1.3.3 Analyse**

Les méthodes d'analyse les plus fréquemment utilisées sont la chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse ou l'HPLC (chromatographie liquide haute performance) couplée à un détecteur à fluorescence.

#### ***1.3.3.1. Méthodes basées sur la séparation en phase liquide***

L'étape de séparation des HAP est généralement effectuée en utilisant la chromatographie en phase inversée (la phase stationnaire est de nature apolaire : silice greffée en C<sub>2</sub>, C<sub>8</sub>, ou C<sub>18</sub>, et la phase mobile est constituée par un solvant polaire, tel que l'eau, le méthanol ou l'acétonitrile). L'avantage majeur de cette méthode est qu'elle permet de séparer efficacement les isomères, et d'isoler les HAP de leurs dérivés méthylés, difficilement séparés par les autres techniques chromatographiques (Lee 1995). Il existe actuellement un grand nombre de colonnes spécialement conçues pour les HAP (Wise et al. 1993). Généralement, les colonnes polymériques, sont préférées aux colonnes monomériques.

Elles permettent notamment de séparer très efficacement les isomères à 4-5-6 cycles (Wise et al. 1993; Lee 1995 ; Peltonen et al. 1995) et de réaliser l'analyse de routine des 16 HAP les plus couramment étudiés. D'autres paramètres influencent la sélectivité, notamment l'utilisation d'un gradient d'élution et le contrôle de la température de la colonne (Chiu et al. 1997). Plus la polarité de l'éluant est importante, plus la rétention des solutés est grande. L'addition d'un troisième solvant (souvent du tétrahydrofurane) permet de modifier la force éluante du solvant et ainsi la sélectivité de la séparation (Gundel et al. 1995).

Pour l'analyse d'un plus grand nombre de HAP aux caractéristiques similaires (HAP et HAP alkylés), présents dans une matrice complexe, une séparation en deux temps peut être envisagée (Mahanama et al. 1994). Cette approche multidimensionnelle utilise une HPLC en phase normale, qui sépare les HAP en fonction du nombre de cycles (la présence de groupement alkyl n'a pas ici d'influence sur le temps de rétention) et qui permet dans un premier temps de fractionner l'échantillon. Une seconde HPLC en phase inversée, placée en série, permet ensuite de séparer les HAP de leurs dérivés alkylés avant leur détection.

En HPLC, les détecteurs les plus souvent utilisés pour l'analyse des HAP sont le détecteur à fluorescence (Gundel et al. 1995; Okuda et al. 2006; Ravindra et al. 2006), le détecteur UV-Visible (Chang et al. 2006) et le détecteur UV à barrettes de diode (Menichini et al. 1999). Les détecteurs UV-Visible sont les détecteurs les plus employés en chromatographie liquide en raison de leur caractère universel, de la relative transparence dans l'UV de nombreux solvants, et de la simplicité de la méthode. Toutefois, pour l'analyse de HAP présents à l'état de traces, l'utilisation de ce détecteur peut être réduite par ses limites de détection médiocres (de l'ordre du dixième de ng injectés, selon Chiu *et al.*, 1997). Le détecteur UV à barrettes de diode fournit en plus le spectre d'absorption de chaque composé. Les spectres des composés obtenus en temps réel et leur rapprochement avec les spectres disponibles en bibliothèque permettent l'identification des composés. Toutefois, les limites de détection atteintes par ce type de détecteur restent du même ordre de grandeur que le détecteur UV. Les détecteurs à fluorescence ont été plus récemment développés. Leur application pour l'analyse de composés se limite principalement aux composés aromatiques, qui fluorescent le plus intensément. Les appareils récents permettent de faire varier les longueurs d'onde d'excitation et d'émission en fonction du temps. Ainsi, connaissant les temps de rétention chromatographique d'une série de composés à analyser, il est possible d'optimiser la réponse du détecteur pour chacun des composés. Le détecteur fluorimétrique présente deux avantages majeurs par rapport aux autres détecteurs :

- Une meilleure sélectivité, intrinsèque à la méthode car seuls 15% environ des composés fluorescent naturellement

- Une meilleure limite de détection, qui peut être 10 à 100 fois inférieure à celle d'un détecteur UV (Guha et al. 1998; Miège et al. 1998), car contrairement aux méthodes d'absorption, la fluorescence peut être accrue en augmentant la puissance du rayonnement d'excitation. Les limites de détection atteintes sont comprises entre le dixième de picogramme à la dizaine picogramme injectés, selon le HAP considéré (Chiu et al. 1997).

### ***1.3.3.2.Méthodes basées sur la séparation en phase gazeuse***

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation de composés gazeux susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans dégradation. Les colonnes chromatographiques utilisées sont des colonnes capillaires. Dans ce type de colonne la phase stationnaire est un film liquide directement déposé sur la paroi de la colonne (épaisseur de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ ) et la phase mobile est un gaz inerte. L'hélium est le plus souvent utilisé comme gaz vecteur car il donne la meilleure résolution. Les constructeurs ont développé des colonnes spécifiquement adaptées à la séparation des HAP. L'utilisation de copolymère de phényl-méthylpolysiloxane, dont les proportions en phényl varient, permet généralement d'améliorer la séparation des HAP. De récents travaux ont montré que l'augmentation de 5 à 50% de la proportion de phényl permet de mieux séparer les benzofluoranthènes (Sauvain et al. 2001).

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 (Chiu et al. 1997; Menichini et al. 1999; Gratz et al. 2000; Naumova et al. 2002). Ceci a beaucoup d'importance puisque les propriétés cancérigènes et/ou mutagènes sont significativement différentes selon l'isomère considéré,

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.

Le détecteur à spectrométrie de masse (SM) et le détecteur à ionisation de flamme (FID) sont les détecteurs couramment utilisés pour l'analyse des HAP. Le détecteur à ionisation de flamme est un détecteur universel très utilisé pour les composés organiques (Peltonen et al. 1995). Toutefois sa sensibilité est parfois insuffisante pour l'analyse de composés traces,

tels que les HAP atmosphériques. De plus, cette méthode ne permet pas l'identification absolue des composés puisque les pics chromatographiques sont ici identifiés à partir de leur temps de rétention. Ces derniers, supposés caractéristiques des substances étudiées ne sont pourtant pas suffisants pour identifier sans ambiguïté les espèces présentes. Le détecteur à spectrométrie de masse est également très utilisé pour l'étude des HAP inclus dans une matrice environnementale (Dallarosa et al. 2005; Re-Poppi et al. 2005; Wu et al. 2005; Galarnau et al. 2006; Lin et al. 2006; Yang et al. 2006). Comparée au FID, cette technique améliore l'identification des molécules, par fragmentation de ces dernières et identification des ions fragments formés. L'ensemble de ces ions fragments constitue un spectre de masse caractéristique de certaines structures moléculaires. Pour les HAP, l'ion moléculaire ( $M^+$ ) est généralement le plus abondant. L'identification est effectuée en comparant le spectre obtenu avec ceux d'une spectrothèque.

Il existe différents types de spectromètres de masse : quadripôles, pièges à ions (ion trap mass spectrometer), temps de vol. Le spectromètre le plus utilisé est le quadripôle, en raison de son coût modeste et de ses bonnes performances. Le spectromètre à piège d'ions est plus performant en terme de sensibilité mais est délicat d'entretien. De plus, des réactions entre les ions présents simultanément dans le piège à ions peuvent conduire à une distorsion des spectres.

En raison de la stabilité des HAP, l'analyse de ces molécules par spectrométrie de masse utilise le plus souvent l'ionisation par impact électronique (bombardement d'électrons, 70 eV). Deux modes d'acquisition complémentaires permettent une identification et une quantification précise des échantillons :

Le mode qualitatif (mode FULL SCAN : une gamme de masses est balayée tout au long de l'analyse), permet l'identification des composés présents dans l'échantillon par comparaison avec les spectres de masse disponibles dans les banques de données,

Le mode quantitatif (mode Single Ion Monitoring : un ou quelques ions caractéristiques des composés recherchés sont sélectionnés) permet d'améliorer grandement la sélectivité et la limite de détection, en abaissant le bruit de fond.

Les limites de détection sont comprises entre le nanogramme injectée (mode FULL SCAN) et la dizaine, voire centaine de pg injectés (mode SIM) (Wang et al. 2001).



## **I.4 LES ARTEFACTS DANS LA MESURE DES HAP**

Chacune des étapes de la mesure des HAP peut présenter des problèmes : Le prélèvement, la conservation des échantillons, le traitement de l'échantillon et l'analyse. Les artefacts liés aux traitements de l'échantillon et aux méthodes d'analyse sont relativement maîtrisés dans la mesure où l'on peut les estimer grâce à des matériaux de référence et par des comparaisons avec d'autres laboratoires (partie II.2.2).

Les artefacts liés aux prélèvements des HAP par les préleveurs conventionnels sont complexes et ils peuvent être difficilement estimés.

### **I.4.1 Conservation et stockage des échantillons**

De nombreux articles ont noté la possibilité d'une dégradation des HAP lors du stockage. Il est nécessaire de conserver les échantillons collectés au froid, à l'abri de la lumière et de l'air pour un temps n'excédant pas quelques jours (7 jours) (Masclat et al. 1982).

Pour des particules « très fraîches » (collectées à l'émission) on peut constater une dégradation très rapide (Brasseur 1999) avec des pertes de 90% pour le benzo(a)anthracène et le chrysène en 24 heures malgré une conservation à l'abri de la lumière et au froid (4-5°C).

Aussi pour éviter les problèmes liés à la conservation des échantillons il convient de réduire au maximum leur temps de stockage.

### **I.4.2 Artefacts d'adsorption et de désorption sur le préleveur conventionnel.**

Certains HAP sont susceptibles de changer de phase pendant leur prélèvement et ainsi de modifier leur partition entre les deux phases :

- Lors du prélèvement les composés (semi-volatils essentiellement) en phase gazeuse vont s'adsorber sur le filtre ou sur les particules déjà collectées sur le filtre. Ceci peut entraîner une surestimation jusqu'à 50 % de la phase particulaire pour ces composés (Turpin et al. 2000).
- A l'inverse, des composés présents sur les particules vont pouvoir se volatiliser au cours du prélèvement et passer au travers du filtre pour être piégés sur l'adsorbant solide situé en aval du filtre. Il va donc y avoir une surestimation de la présence en phase gazeuse pour ces composés.

Une solution généralement adoptée pour corriger cet artefact est de placer un second filtre derrière le premier (Appel et al. 1989). Dans ce cas le premier filtre collecte toutes les particules et une fraction des composés gazeux tandis que le second filtre piège uniquement des composés gazeux par adsorption. Les quantités de composés en phase particulaire sont alors déterminées en soustrayant les quantités trouvées sur le deuxième filtre aux quantités du premier filtre.

Une variante à cette méthode est de réaliser un prélèvement de la phase particulaire en parallèle avec un filtre quartz (QF1) sur un port et un filtre téflon suivi d'un filtre quartz (QF2) sur un autre port (McDow et al. 1990; Turpin et al. 1994). La quantité de composés présents dans la phase particulaire s'obtient en soustrayant QF2 à QF1.

Ces méthodes posent un problème dans la mesure où elle ne prennent pas en compte les composés présents en phase particulaire qui peuvent se volatiliser de celle-ci et qui viennent s'adsorber sur le second filtre.

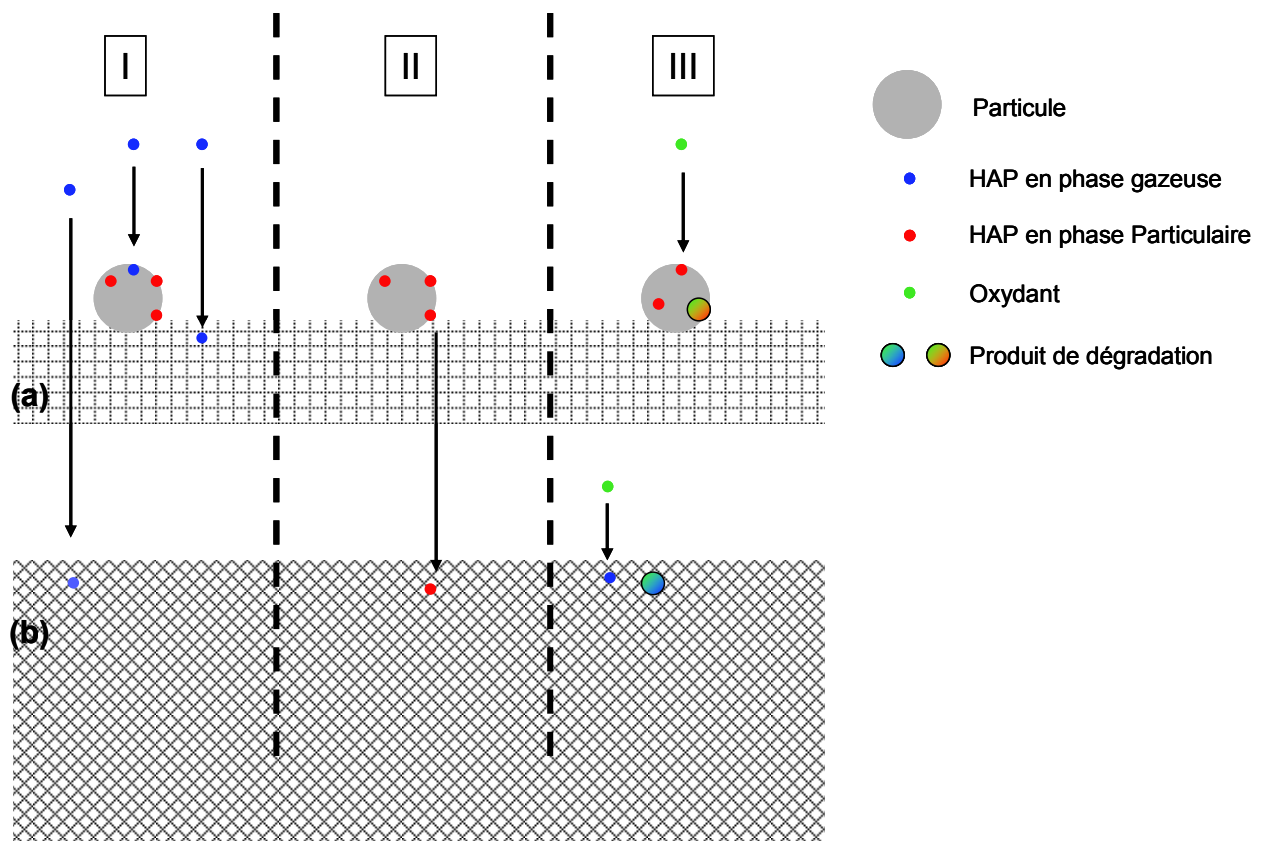


Figure I.9 : Schéma des artefacts de prélèvement induits par un préleveur conventionnel : (I) artefact d'adsorption de composés gazeux, (II) artefact de volatilisation de composés associés à la phase particulaire, (III) artefact de réactivité. (a) filtre pour la collecte de la phase particulaire, (b) adsorbant solide pour la collecte de la phase gazeuse.

#### **I.4.3 Artefact lié à la réactivité**

En raison de la durée des prélèvements souvent égale ou supérieure à 12 heures les HAP piégés sur le filtre ou sur le tube dénudeur peuvent être dégradés lors de l'échantillonnage par les oxydants présents dans l'air.

Depuis de nombreuses années différents auteurs se sont intéressés à ce problème. La dégradation de HAP sur des filtres a été reporté pour le NO<sub>2</sub> (Brorström et al. 1983) et l'ozone (Finlayson-Pitts et al. 1986). Il est néanmoins difficile d'évaluer le poids réels de ces artefacts car les études sont réalisés avec des concentrations très importantes en oxydants (Brorström et al. 1983) ou elles sont parfois en désaccord entre elles : par exemple Grosjean n'observe pas de dégradation des HAP par l'ozone (Grosjean et al. 1983).

Des études plus récentes ont mis en évidence ce phénomène par l'utilisation de dispositifs permettant la suppression d'ozone atmosphérique en amont du filtre (Helmig 1997). Ce sont pour certains d'entre eux des dénudeurs à charbon actif (Schauer et al. 2003) ou spécifiquement conçus pour piéger l'ozone (ozone denuder ou ozone scrubber). Dans ce cas ils peuvent être recouverts de MnO<sub>2</sub> (Liu et al. 2006) ou d'une solution de KNO<sub>2</sub> dans un mélange eau/glycérol (Tsapakis et al. 2003).

Par exemple, Tsapakis et Stephanou (Tsapakis et al. 2003) comparent, sur trois sites différents, deux préleveurs conventionnels dont un est équipé d'un dénudeur ozone. Ils constatent que sur ce dernier les quantités de HAP collectées en phase gazeuse et en phase particulaire sont plus importantes. Le rapport entre les deux préleveurs (concentration du préleveur équipé du dénudeur/ concentration du préleveur sans dénudeur) est en moyenne de 1,4 pour la phase particulaire et de 1,7 pour la phase gazeuse. Mais ce rapport peut être plus important suivant les sites, il atteint 2,24 pour le benzo(a)pyrène en phase particulaire (en moyenne pour trois prélèvements de 2 heures) et 3,77 pour le pyrène en phase gazeuse (en moyenne pour cinq prélèvements de 24 heures). Ils concluent que cette différence est due à la dégradation et qu'elle est d'autant plus grande que les concentrations en ozone et les durées de prélèvement sont élevées.

#### **I.4.4 Les comparatifs entre préleveur dénudeur et préleveur conventionnel**

Un certain nombre d'études ont déjà mis en lumière des différences entre les préleveurs dénudeurs et les préleveurs conventionnels servant à collecter la phase gazeuse des HAP.

Peters et ses collaborateurs (Peters et al. 2000 ) comparent, lors de mesures sur le terrain, la quantité totale (phase gazeuse et particulaire) entre les deux types de préleveurs et ils

constatent des différences importantes pour les HAP les plus légers (HAP à 2 ou 3 cycles ). Le préleveur dénudeur collecte un plus grand nombre de ces derniers et la différence serait due à un perçage des PUF du préleveur conventionnel. Ils concluent à l'inadaptation de ce dernier pour le prélèvement des composés semi-volatiles les plus légers. Cette constatation est confirmée par Possanzini et ses collaborateurs (Possanzini et al. 2004) qui obtiennent des résultats similaires pour un prélèvement fait à Rome.

Schauer et al. réalisent des mesures de particules à l'émission de véhicules diesels (Schauer et al. 1999). Ils trouvent la même quantité en carbone élémentaire sur le filtre d'un préleveur conventionnel et le filtre d'un préleveur dénudeur. En revanche la quantité en carbone organique trouvée sur ce dernier est de 35 % inférieure à celle du préleveur conventionnel. Cette différence serait due aux composés organiques en phase gazeuse qui s'adsorbent sur le filtre du préleveur conventionnel.

Volckens et al. comparent plusieurs types de préleveurs pour des mesures à l'émission d'un moteur diesel (Volckens et al. 2003). Ils ne constatent pas de différence dans la somme totale de HAP collectée par les différents préleveurs. En revanche leurs résultats montrent une répartition différente des quantités présentes dans les deux phases. Dans le préleveur dénudeur la quantité de HAP collectée en phase gazeuse est plus importante que pour les préleveurs conventionnels. Enfin, une telle étude a été l'objet de notre travail et est largement détaillée au chapitre III (Goriaux et al., 2006).

#### **I.4.5 Les artefacts du préleveur dénudeur**

Brice Temime (Temime 2002 ; Temime *et al.*, 2004a et 2004b) a testé en laboratoire de nombreux paramètres sur le tube dénudeur. Il notamment étudié les artefacts lié à la capacité du tube à collecter la phase gazeuse et à la transmission des particules aux travers du tube. Il a pu ainsi définir des conditions optimales d'utilisation du préleveur et ses principaux résultats sont récapitulés au chapitre II.

La poursuite du travail de validation nécessitait de tester la sensibilité de ce type de préleveur à des artefacts de réactivité (dégradation par des oxydants atmosphériques) au cours du prélèvement.

- Pour l'étude de la réactivité au cours du prélèvement des HAP dans le tube nous avons développé un dispositif de laboratoire permettant de soumettre un tube chargé de HAP à un flux d'ozone (Chapitre V).
- Pour l'étude de la réactivité sur le filtre de ce préleveur nous avons participé à plusieurs campagnes de terrain dans le but de comparer nos résultats avec des préleveurs conventionnels (Chapitre III).

- Ces campagnes de terrains nous ont permis également de réaliser une étude de la partition gaz-particule, afin de comparer le préleveur dénudeur aux préleveurs conventionnels (Chapitre IV).

## CHAPITRE II

## **CHAPITRE II : LA MESURE DES HAP PAR LE PRELEVEUR DENUDEUR : PRESENTATION ET VALIDATION**

Ce travail a pour but de tester la fiabilité du préleveur dénudeur pour l'échantillonnage des HAP en phase gazeuse et particulaire. Il a été initié par Brice Temime (Temime-Roussel 2002; Temime-Roussel et al. 2004; Temime-Roussel et al. 2004) au Laboratoire de Chimie et Environnement de l'Université de Provence par des expérimentations en laboratoire. Il a commencé par élaborer un protocole pour le traitement et l'analyse des échantillons. D'autre part, grâce au développement et à l'utilisation d'un banc à perméation permettant d'exposer le tube dénudeur à différentes concentrations de HAP, il a défini les conditions optimales de prélèvement.

Dans un premier temps nous exposerons le protocole utilisé pour la mesure des HAP puis nous rappellerons les premières étapes de la validation du tube dénudeur (travail de Brice Temime) et détaillerons l'inter-comparaison des protocoles analytiques utilisés par le LCME, l'INERIS et le LCE. Les trois chapitres suivants seront consacrés à l'étude du comportement du préleveur dénudeur dans des conditions de terrain (chapitres III et IV) et du tube dénudeur sous l'action de l'ozone (chapitre V).

### **II.1 LE PROTOCOLE ANALYTIQUE**

Comme nous l'avons vu au chapitre I la mesure des HAP est constituée de 3 étapes : le prélèvement, le traitement de l'échantillon et l'analyse (Figure II.1). Dans notre étude, le préleveur est constitué de deux éléments : un filtre et de la résine XAD-2 pour la collecte de la phase particulaire et un tube enduit de résine XAD-4 pour l'échantillonnage de la phase gazeuse. Les composés piégés sur ces deux types de pièges seront traités et analysés séparément.

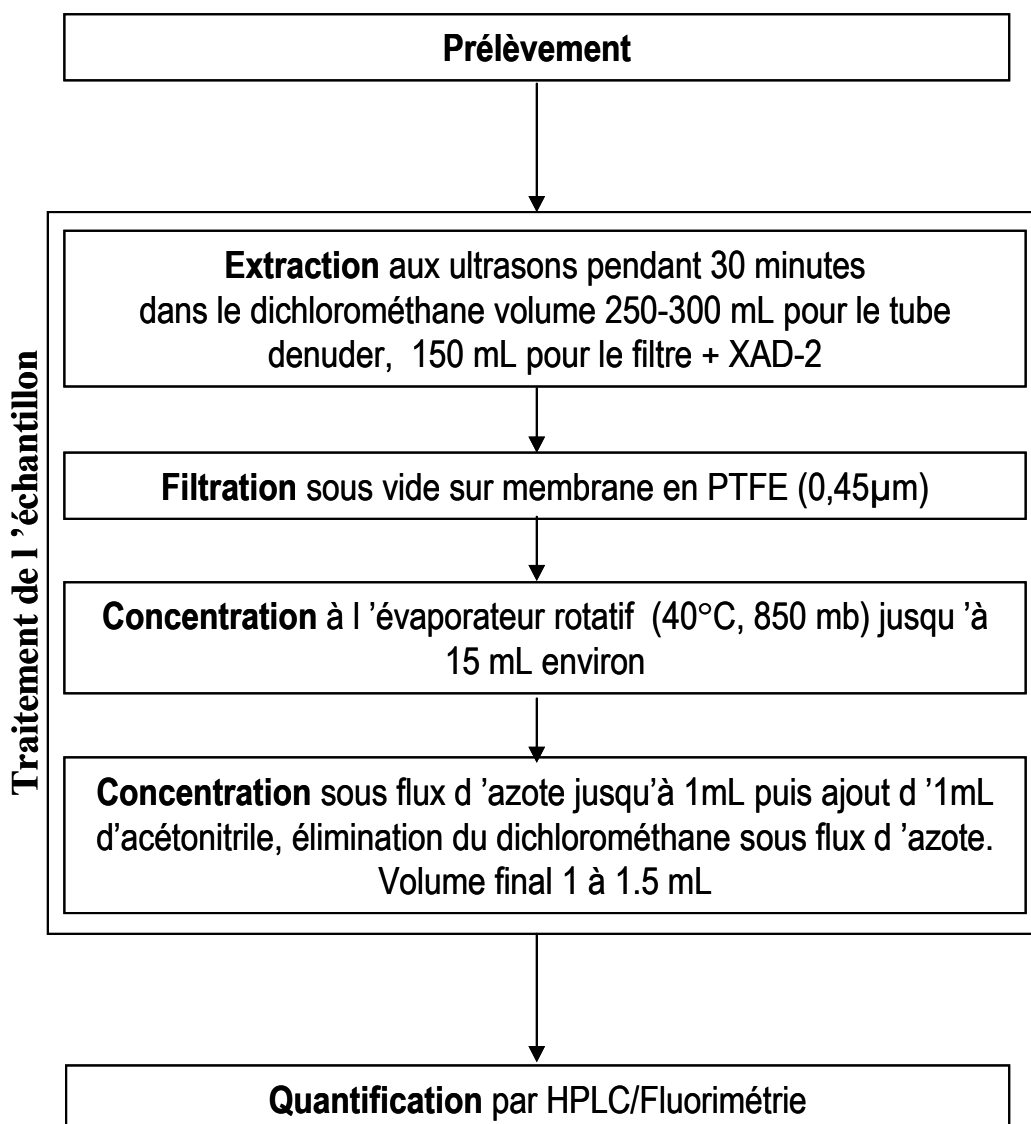


Figure II.1 : Protocole analytique utilisé pour quantifier les HAP, d'après Temime 2002.

### II.1.1 Nettoyage et préconditionnement du matériel

Les concentrations en HAP étant très faibles dans l'atmosphère (de quelques  $\text{pg.m}^{-3}$  à quelques  $\text{ng.m}^{-3}$  suivant les composés) il faut conditionner avec soins le matériel afin d'abaisser le niveau de contamination des blancs.

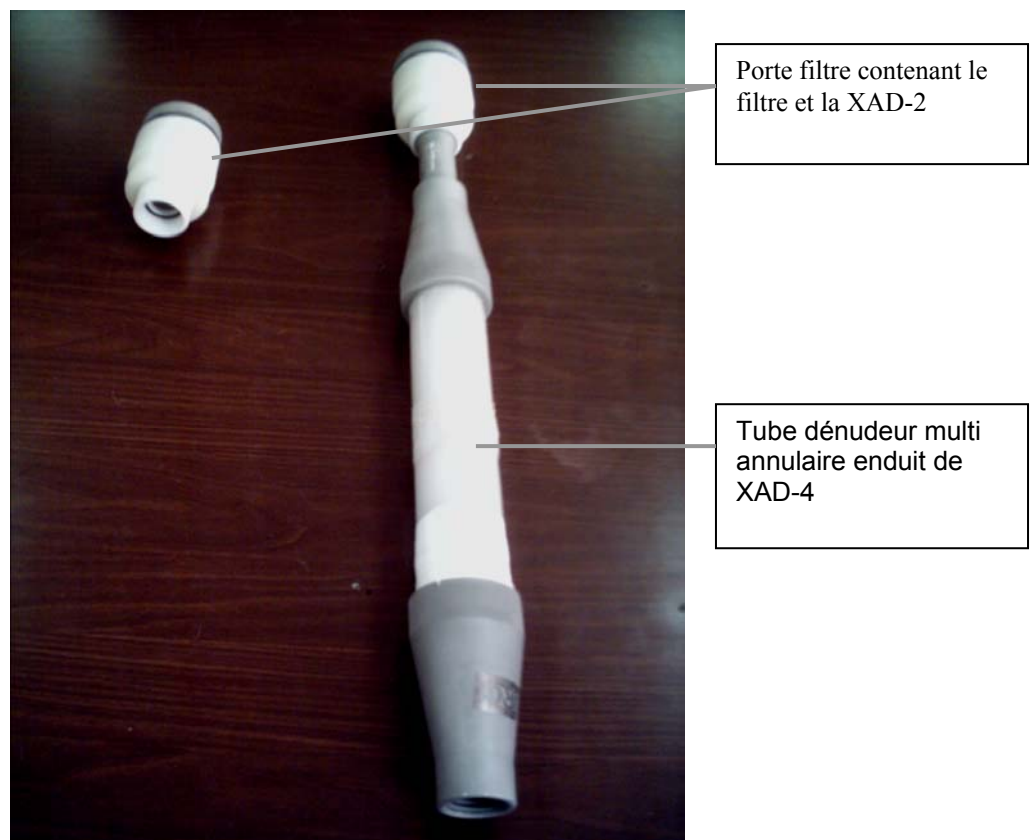
- Le matériel de prélèvement (tube dénudeur et porte filtre) est nettoyé aux ultrasons avec du dichlorométhane pendant 30 minutes.
- La verrerie est nettoyée selon le protocole suivant : bain de détergent de laboratoire pendant 6 heures, 3 rinçages à l'eau ultra pure, bain d'acide chlorhydrique pendant 6 heures puis 3 rinçages à l'eau ultra pure.



- Les filtres et la résine XAD-2 sont nettoyés au Soxhlet (3 fois pendant 12 heures) par des rinçages successifs avec de l'hexane, de l'acétonitrile et du dichlorométhane.
- La résine XAD-4 ne peut pas être utilisée telle qu'elle est fournie par le fabricant en raison de sa granulométrie trop importante (1 mm). Elle est broyée, jusqu'à un diamètre de 1  $\mu\text{m}$ , afin de faciliter sa répartition sur les parois du tube. Après broyage, un lavage méticuleux s'impose. Les détails du protocole de lavage sont présentés dans l'annexe II.1.

### II.1.2. Le prélèvement

Le préleveur dénudeur (photo II.1) est composé d'un tube dénudeur octo-annulaire en verre (University Research Glassware-2000-30CF) suivi d'un porte filtre 4 étages (URG). Le tube dénudeur est enduit de résine XAD-4 selon la méthode décrite dans l'annexe II.2. Le porte filtre comprend un filtre en fibres de verre teflonnés (Pallflex T60A20, 47 mm de diamètre) suivi de 2 grammes de résine XAD-2.



**Photo II.1 : Porte filtre seul et préleveur dénudeur complet constitué du porte filtre et du tube dénudeur.**

Le préleveur est positionné verticalement à 1,5 m du sol, il est suivi d'une pompe et d'un compteur volumétrique. Suivant les campagnes de terrain, les débits de prélèvement ont varié entre 1,7 et 3,5  $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  et les durées de prélèvement de 4 à 12 heures. La variabilité des

débites utilisés n'a pas permis d'équiper le tube dénudeur d'une tête de prélèvement. Après prélèvement, l'échantillon est immédiatement extrait dans du dichlorométhane (Cf. ci-dessous).

### **II.1.3 Traitement de l'échantillon : extraction et concentration**

L'extraction est effectuée par ultrasons pendant 30 minutes ; le tube dénudeur est rempli de dichlorométhane (environ 200 mL + 50 à 100 mL pour le rinçage) ; le filtre et la résine XAD-2 sont extraits ensemble dans 100 mL (+50 mL pour le rinçage) de dichlorométhane.

Après l'extraction les échantillons sont filtrés sur des membranes Millipores 0,45 µm afin de retirer les particules d'XAD-4 présentes dans l'échantillon.

Ensuite le filtrat est préconcentré à l'évaporateur rotatif (jusqu'à un volume de 5 mL auquel s'ajoutent 10 mL de solvant utilisé pour le rinçage du ballon) puis il est concentré sous flux d'azote jusqu'à un volume de 1 mL. Enfin on ajoute à l'échantillon 1 mL d'acétonitrile et on continue l'évaporation sous flux d'azote jusqu'à disparition du dichlorométhane (volume final de l'ordre de 1 mL). Le volume final exact est déterminé par pesée.

Temime (Temime-Roussel 2002) a évalué les rendements d'extractions relatifs (3 extractions successives). Ils sont supérieurs à 96% pour les HAP particulaires (extraction du filtre + XAD-2) avec deux extractions successives et supérieures à 95% pour les HAP gazeux du tube dénudeur avec une seule extraction. Il a également été montré que les étapes d'extraction, de filtration et de concentration n'entraînaient pas de pertes significatives de HAP.

### **II.1.4 L'analyse**

L'analyse des échantillons est effectuée par HPLC couplée à un fluorimètre. En raison de sa faible fluorescence l'acénaphthylène n'est pas détecté, aussi 15 HAP sont analysés parmi les 16 HAP recommandés par l'US EPA : le naphthalène, l'acénaphthène, le fluorène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène, le pyrène, le benzo(a)anthracène, le chrysène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène, le benzo(a)pyrène, le dibenzo(ah)anthracène, le benzo(ghi)pérylène, l'indéno(1,2,3-cd)pyrène.

La quantification est effectuée par étalonnage externe avec une gamme étalon constituée de 6 ou 7 solutions à des concentrations comprises entre 0,4 et 200 ng.mL<sup>-1</sup>.

#### Matériel :

Pompe à gradient VARIAN Prostar 230

Autosamplieur Spectra System AS3500

Four à colonne CROCO CIL

Colonne polymérique Supelcosil™ LC-PAH de longueur 25 ou 15 cm de diamètre interne 4,6 mm et 5 µm de granulométrie

Fluorimètre Waters 2475

Logiciel d'acquisition BORWIN

#### Conditions chromatographiques

Volume injecté : 20 µL

Débit de l'éluant de 1,5 à 1 mL.min<sup>-1</sup> suivant la colonne

Gradient acétonitrile/eau 40/60 à t = 0 ; 100/0 à t = 30 min ; 100/0 à t = 45 min ; 40/60 à t= 50 min.

Colonne thermostatée à 32°C

Etalons externes

#### Programme de longueurs d'onde du détecteur :

**Tableau II.1 : Programme de longueurs d'ondes d'excitation et d'émissions du fluorimètre pour l'analyse des HAP (d'après Temime 2002).**

Composés détectés	Temps (min)	λ excitation (nm)	λ émission (nm)
Naphtalène, Acénaphène, Fluorène	0	224	330
Phénanthrène, Anthracène	15,2	248	370
Fluoranthène	17,8	246	452
Pyrène	19,0	246	392
Benzo(a)anthracène, Chrysène	21,0	266	396
Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Benzo(a)pyrène	25,2	248	438
Dibenzo(ah)anthracène Benzo(ghi)pérylène	30,9	292	420
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	33,2	246	474

## II.2. VALIDATION DE LA MESURE

### II.2.1 Validation du préleveur

Avant toute utilisation sur le terrain il était nécessaire de bien connaître les caractéristiques du tube dénudeur afin de déterminer les conditions optimales d'utilisation. Dans ce but, Temime (Temime-Roussel 2002; Temime-Roussel et al. 2004; Temime-Roussel et al. 2004) a étudié l'efficacité de piégeage des composés gazeux au sein du tube ainsi que l'efficacité de la transmission des particules à travers le tube.

#### *II.2.1.1 L'efficacité de piégeage de la phase gazeuse*

Il est important de connaître la capacité maximale de piégeage du tube dénudeur afin d'éviter les phénomènes de perçage du tube (lorsque la capacité du tube est dépassée et laisse passer les HAP gazeux), ce qui aurait pour effet de créer une sous estimation de la phase gazeuse et une surestimation de la phase particulaire pour les HAP semi volatils. Temime (Temime-Roussel et al., 2004a) a testé différents paramètres pouvant influencer la capacité du tube à piéger un HAP modèle : le naphtalène (choisi car étant le plus volatil).

**Effet de la concentration en HAP** : la capacité massique de saturation correspond à la valeur limite de la quantité de composé adsorbé au-delà de laquelle l'efficacité de piégeage du tube diminue. Elle est exprimée en  $\mu\text{g}$  d'HAP par gramme de XAD-4. D'après les travaux de Temime (2002), dans des conditions de prélèvement de terrain normales (concentrations atmosphériques de quelques  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ), la capacité du tube dénudeur est considérablement supérieure aux quantités prélevables. Avec 0,25 g de XAD-4 déposée sur un tube dénudeur la capacité massique de saturation est comprise entre 1000 et 5000  $\mu\text{g}$  de naphtalène suivant les conditions de prélèvement (essentiellement les conditions de température).

**Effet de la température** : la température influe sur la capacité massique de saturation. Les HAP sont piégés par physisorption. C'est un phénomène réversible et sa dépendance vis-à-vis de la température est très importante. La capacité massique diminue avec l'augmentation de la température, elle est 6 fois plus faible à 39°C (3500  $\mu\text{g}$  de naphtalène par gramme de XAD-4) qu'à 9°C (21000  $\mu\text{g}$  de naphtalène par gramme de XAD-4). Pendant les différentes campagnes de terrains les températures étaient toujours inférieures à 35°C. La capacité massique de saturation du tube est donc au minimum de 900  $\mu\text{g}$  de naphtalène ce qui est plus de cent fois supérieur à la quantité maximum de naphtalène prélevée lors des campagnes de terrains (6  $\mu\text{g}$ ).

**Effet de l'humidité relative** : aucun impact de l'humidité relative sur l'efficacité de piégeage du naphthalène gazeux dans des conditions normales d'utilisation n'a été mis en évidence. Aucune différence n'est apparue sur la capacité de piégeage pour des valeurs d'humidité relative comprise entre 30 et 90%.

**Influence du débit de prélèvement** : pour des quantités importantes de naphthalène (à partir de 1800 µg de naphthalène par gramme de XAD-4 pour une température de 33°C, soit une concentration de 18 µg.m<sup>-3</sup>), le débit de prélèvement peut limiter la capacité du tube. Aussi pour des quantités de naphthalène communément rencontré dans l'atmosphère le débit n'a pas d'influence sur la capacité de piégeage du tube dénudeur.

**Influence de la durée de prélèvement** : celle-ci ne doit pas dépasser 14 heures, pour une durée plus longue il peut se produire un effet d'élution (déplacement des HAP dans le tube en raison de leur interaction faible avec la XAD-4) entraînant un phénomène de perçage.

**Tableau II.2 : Conditions expérimentales pour lesquels le tube dénudeur a été validé en laboratoire par Brice Temime (d'après Temime et al., 2004a).**

<b>Paramètres</b>	<b>Efficacité du tube &gt; 90%</b>
Température (°C)	9-39
Humidité Relative (%)	30-90
Concentration HAP	>> concentrations atmosphériques
Débit (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	1-2

### ***II.2.1.2 Transmission des particules***

Temime (Temime, 2002 ; Temime-Roussel et al., 2004b) a également étudié la transmission des particules au travers du tube. Une mauvaise transmission pourrait entraîner une surestimation de la phase gazeuse et une sous estimation de la phase particulaire. Les deux paramètres principaux susceptibles d'influencer la transmission sont la taille des particules et le débit de prélèvement.

Les résultats obtenus montrent que les rendements moyens de transmission des particules, pour les particules ayant un diamètre aérodynamique compris entre 0,03 et 8,24 µm sont proches de 95% pour un débit de 1 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. L'augmentation du débit de prélèvement accroît les rendements de transmission des petites particules (0,03 µm). Ce phénomène a été expliqué par la réduction du temps de séjour des particules dans le tube dénudeur ce qui diminue le phénomène de diffusion des particules vers les parois du dénudeur.

Lors des campagnes de terrain menées dans le cadre de ce travail, l'ensemble de ces conditions a été respecté pour la réalisation des prélèvements. Toutefois, lors de la

campagne hivernale de POVA (POllution des Vallées Alpines), les débits étaient supérieurs (3 à 3,5 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>) à ceux validés expérimentalement (1 et 2 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>) afin de prélever une quantité détectable de HAP. Ces débits sont néanmoins loin des limites d'utilisation du dénudeur sont de 5 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. On se reportera au chapitre III pour les détails de chaque campagne de terrain.

## II.2.2 Validation de la chaîne analytique : Essais inter-laboratoires HAP

Afin de valider la méthode analytique des HAP, nous avons participé à des tests inter-laboratoires organisés par l'INERIS. Cette inter-comparaison des méthodes d'analyse (présentées dans le tableau III.2) était un préalable indispensable à toute étude comparative des performances des préleveurs dès lors que les échantillons issus des différents types de préleveurs étaient analysés dans différents laboratoires.

Cet essai inter-laboratoires (Leoz-Garzianda et al. 2004) consistait en l'analyse de 4 matériaux différents : deux solutions synthétiques reconstituées à partir d'étalons, notées ET 1 (faible concentration) et ET 2 (forte concentration), un extrait de prélèvement d'air, noté EX, et un matériau solide de référence (particules diesel NIST 2975), noté MAT (pour lequel 4 prises d'essai ont été effectuées).

L'objectif n'est pas ici de faire une étude détaillée des résultats de cette inter-comparaison mais plutôt de tirer les enseignements qui nous seront utiles pour comparer les performances des préleveurs. Les différents protocoles opératoires utilisés par les différents laboratoires sont indiqués dans le tableau III.2. Dans l'ensemble il y a un bon accord entre les trois laboratoires (INERIS, LCME et LCE) avec des différences inférieures à 20% pour les solutions étalons (**ET 1** et **ET 2**) à quelques exceptions près (Figure II.2) :

- Les valeurs du LCME sont plus basses de 35% pour les valeurs basses du phénanthrène (10 µg.L<sup>-1</sup>).
- Les valeurs du LCE étaient environ 30% supérieures à celles des deux autres laboratoires pour les basses valeurs du benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène et indéno(1,2,3,c,d)pyrène (entre 10 et 20 µg.L<sup>-1</sup>).

Pour l'extrait de filtre **EX** la dispersion entre les résultats est un peu plus importante, et on peut noter trois tendances (Figure II.2) :

- pour les HAP les plus légers, il y a un bon accord entre le LCE et l'INERIS et les mesures du LCME sont plus dispersées.

- pour certains composés comme le pyrène et le benzo(b)fluoranthène, les valeurs du LCE sont respectivement supérieures de 40% et 20%.
- Pour les HAP les plus lourds (excepté le benzo(g,h,i)pérylène), les valeurs de l'INERIS sont plus importantes, avec un écart pouvant atteindre 30%.

Pour les autres valeurs les écarts sont inférieurs à 20% d'un laboratoire à l'autre. Il faut noter que l'échantillon était faiblement concentré (entre 3 et 60  $\mu\text{g.L}^{-1}$  suivant les composés). Or, l'incertitude sur les mesures décroît avec l'augmentation des concentrations.

**La poudre de référence** (MAT 1, MAT 2, MAT 3, MAT 4) contenait de faibles concentrations de HAP, à l'exception du phénanthrène, fluoranthène, chrysène et benzo(b)fluoranthène, ce qui a parfois posé des difficultés de quantification car les valeurs étaient proches des limites de détection analytiques (Figure II.3).

Les valeurs de l'INERIS sont en général plus élevées que celles du LCME et du LCE.

Le rapport INERIS /LCE varie entre 1,15 et 1,4 pour les HAP à fortes concentrations et il peut-être très élevé pour les HAP à faibles concentrations, rapport de 4 pour le benzo(a)anthracène et l'indéno(1,2,3,c,d)pyrène, et de 9 pour le dibenzo(a,h)anthracène et le benzo(a)pyrène. Néanmoins, ces écarts sont le résultat de concentrations inférieures à la limite de détection du LCE et ne témoignent pas d'un quelconque problème d'analyse ou d'extraction des échantillons.

En conclusion, en dehors de quelques exceptions (pour les concentrations les plus faibles, proches des limites de détections) les différences rencontrées ne sont pas supérieures à 20-30%. Les concentrations observées sur le terrain se situent dans la gamme haute de notre inter-comparaison et les écarts attendus lors des expérimentations de terrain sont donc de l'ordre de 20 à 30%. Aussi, dans le cadre de l'étude comparative des différents types de préleveurs (chapitre III) les différences de 30 % entre les échantillons du LCME, de l'INERIS et du LCE ne seront pas considérées comme significatives.

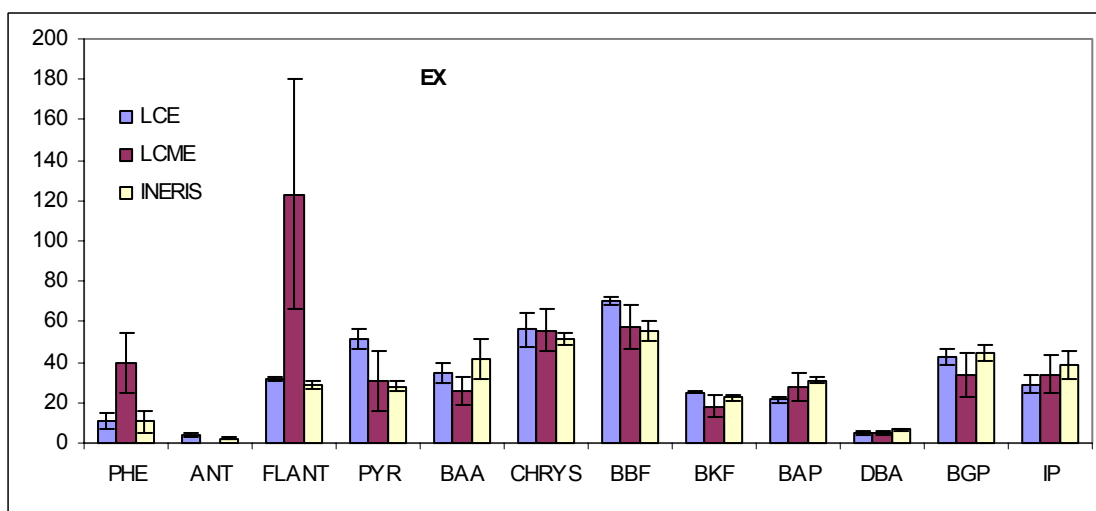
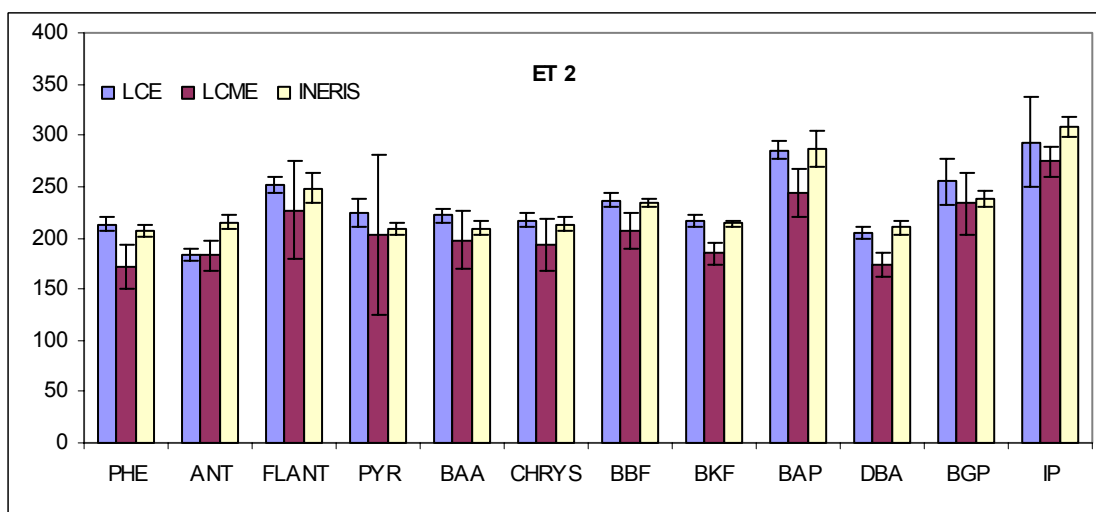
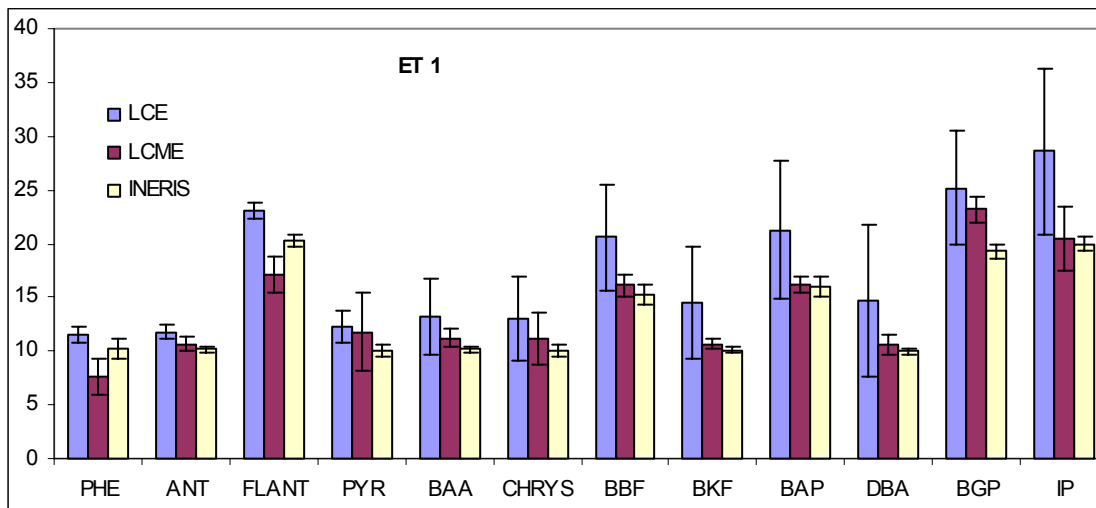


Figure II.2 : Comparaison des valeurs de HAP mesurées par les trois laboratoires (LCE, LCME, INERIS) dans les échantillons ET1, ET2, et EX. Les concentrations des HAP en ordonnées sont en  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour ET 1, ET 2, EX. En abscisses les abréviations pour les HAP sont les suivantes : Phénanthrène (PHE), anthracène (ANT), fluoranthène (FLANT), Pyrène (PYR), Benzo(a)anthracène (BAA), chrysène (CHRYS), Benzo(b)fluoranthène (BBF), Benzo(k)fluoranthène (BKF), Benzo(a)pyrène (BAP), Dibenzo(a,h)anthracène (DBA), Benzo(g,h,i)pérylène (BGP), Indéno(1,2,3,c,d)pyrène (IP). Les barres d'erreurs correspondent à trois fois l'écart type.



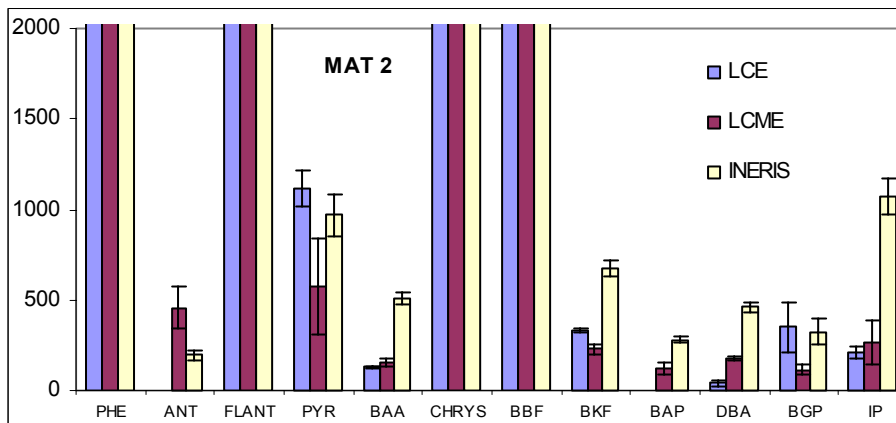
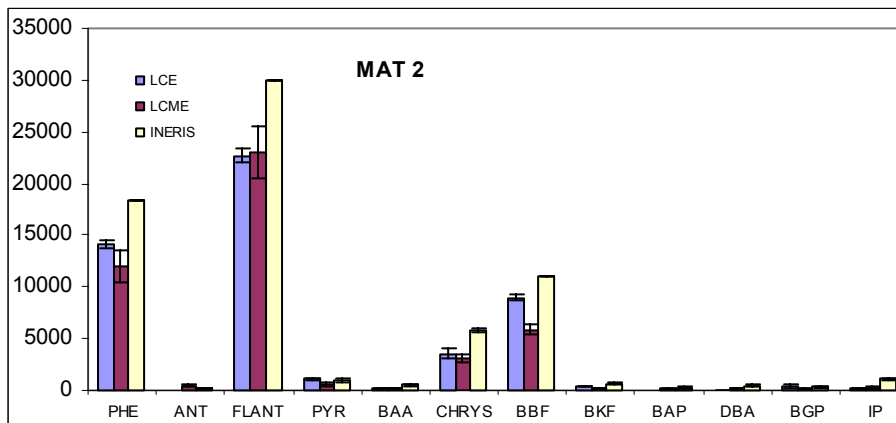
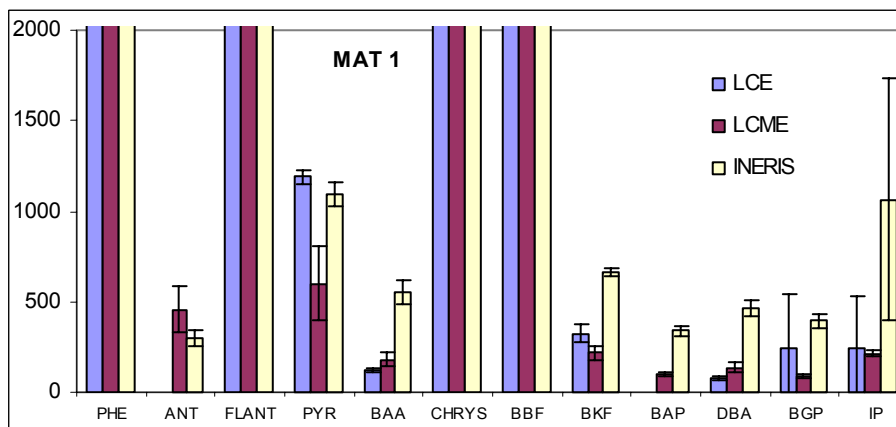
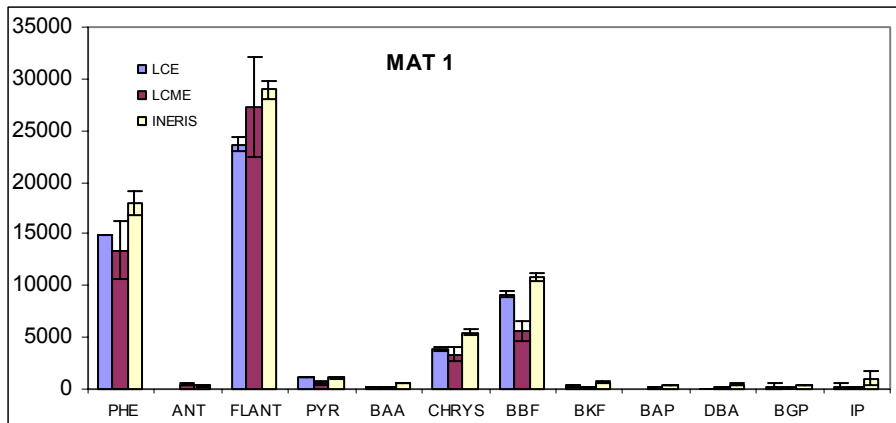


Figure II.2 : Comparaison des valeurs de HAP mesurées, par les trois laboratoires, pour les échantillons MAT 1 à MAT 4 (valeurs hautes et valeurs basses pour chaque échantillon). Les valeurs des HAP en ordonnées sont en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  de poudre. En abscisses les abréviations pour les HAP sont les suivantes : Phénanthrène (PHE), Anthracène (ANT), Fluoranthène (FLANT), Pyrène (PYR), Benzo(a)anthracène (BAA), Chrysène (CHRYS), Benzo(b)fluoranthène (BBF), Benzo(k)fluoranthène (BKF), Benzo(a)pyrène (BAP), Dibenzo(a,h)anthracène (DBA), Benzo(g,h,i)pérylène (BGP), Indéno(1,2,3,c,d)pyrène (IP).

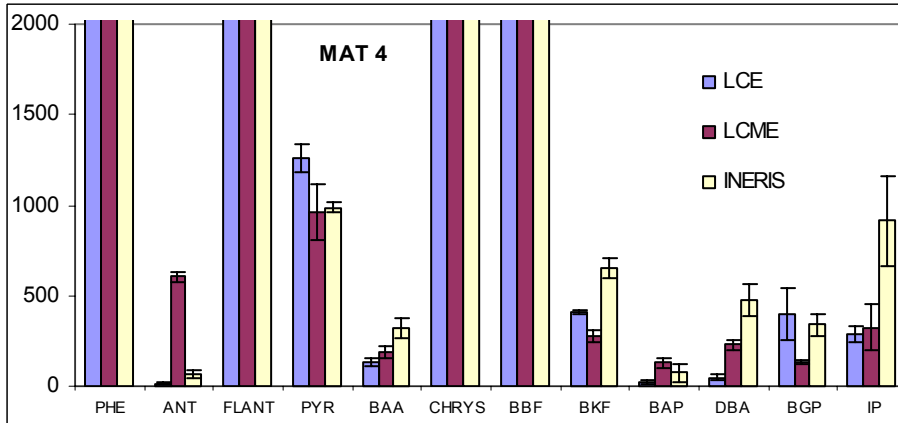
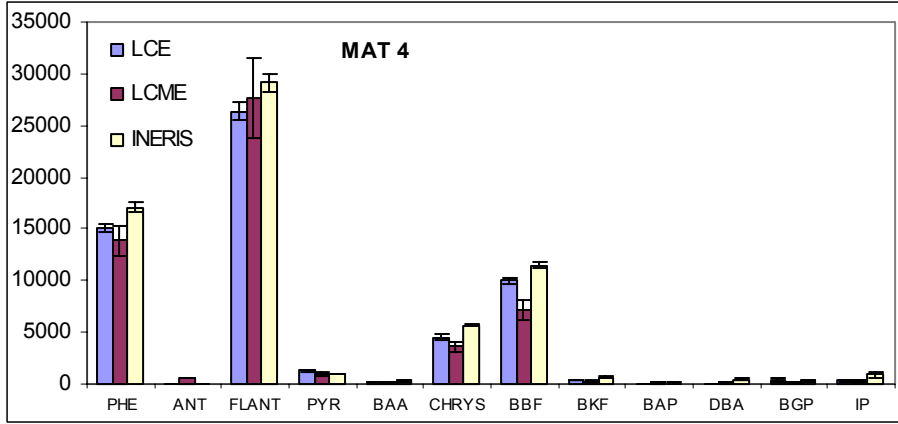
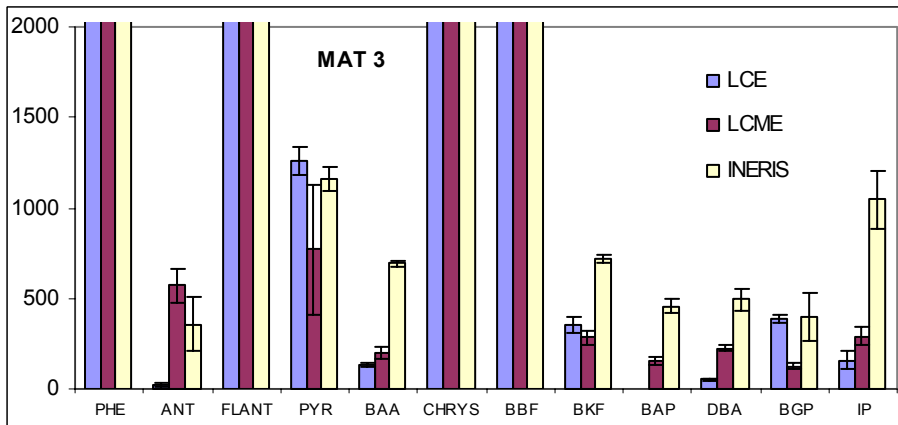
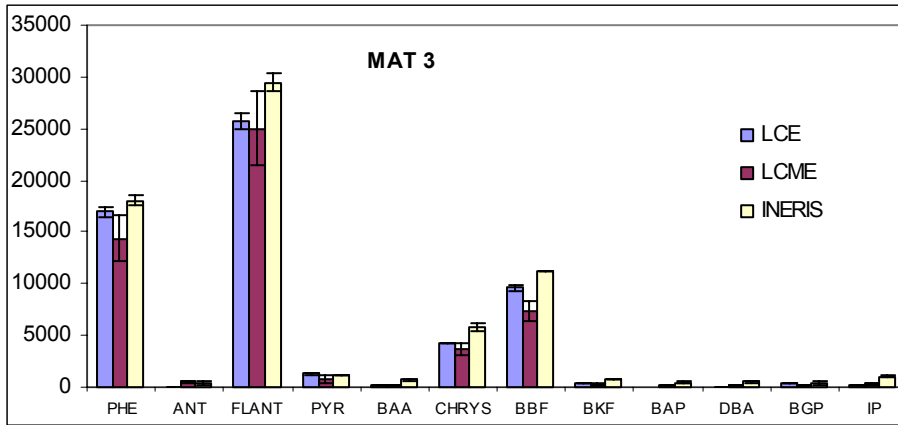


Figure II.2 (suite)

## CHAPITRE III

## CHAPITRE III : LE PRELEVEMENT DES HAP PARTICULAIRES

La validation du préleveur dénudeur en laboratoire, réalisée par Brice Temime (Temime-Roussel 2002; Temime et al. 2002; Temime-Roussel et al. 2004; Temime-Roussel et al. 2004), a permis de définir des conditions d'utilisation de ce collecteur. En utilisant ces résultats, l'objectif était pour nous d'effectuer une inter-comparaison de différents préleveurs, sur le terrain, afin de vérifier la présence ou l'absence d'artéfacts sur certains d'entre eux pour la mesure des HAP particulaires. Le préleveur dénudeur était utilisé, a priori, comme système de collecte de référence en raison de sa validation préalable.

Ce travail d'inter-comparaison, en collaboration avec l'INERIS et le LCME, s'est effectué au travers de plusieurs campagnes de terrains, d'une semaine chacune, sur des sites et dans des conditions climatiques et environnementales variés. Après la présentation de chacune de ces campagnes, nous exposerons les différences observées entre les préleveurs dont la principale consistait en une surabondance des HAP particulaires dans les échantillons collectés avec le préleveur dénudeur. Enfin, nous formulerons des hypothèses susceptibles d'expliquer ces différences.

Cette étude a fait l'objet d'une publication acceptée par *Environmental Science and Technology* (publication en Annexe).

### III.1 PRESENTATION DES CAMPAGNES DE TERRAIN

#### III.1.1 Les sites de prélèvement

Les mesures ont été réalisées en hiver ou en été, sur trois sites différents, lors de six campagnes de terrain d'une semaine chacune.

Les deux premières campagnes ont eu lieu en 2003 dans les vallées alpines et étaient jumelées aux campagnes hivernales du projet POVA (Pollution des Vallées Alpines). La première de ces deux campagnes a été conduite à proximité de Chamonix tandis que la seconde a été réalisée à Orelle (Vallée de la Maurienne) du 24 au 31 janvier. Les deux campagnes suivantes se sont déroulées sur les mêmes sites (Chamonix et Orelle) et étaient jumelées aux campagnes estivales de POVA en 2003. Elles ont été conduites à Orelle du 25 juin au 1<sup>er</sup> juillet et à Chamonix du 4 au 11 juillet. Une campagne de mesures a été effectuée à Marseille du 23 au 28 juillet 2004 et enfin une dernière campagne a eu lieu à Chamonix du 21 au 28 février 2005. Le choix des dates des différentes campagnes a permis de bénéficier de conditions climatiques et environnementales variées : ainsi, la gamme des températures de prélèvement s'étendait de -14°C à 40°C.

Le site de prélèvement dans la vallée de Chamonix était situé en zone périurbaine au chalet du "Clos de l'ours" situé à 2 Km du centre ville et à 500 m de l'autoroute. La vallée de Chamonix (altitude 1000 m) est un site encaissé coincé entre le massif du Mont Blanc et le massif des Aiguilles Rouges. C'est un site pollué en raison d'un fort trafic routier et de la combustion de bois pour le chauffage domestique (Marchand 2003).

Le site d'Orelle est situé dans la vallée de la Maurienne (altitude 950 m) dans un défilé étroit, à 13 Km de la ville de Modane. Orelle est un petit village de 1000 habitants environ localisé à 1,5 Km de la route nationale et de l'autoroute.

Le troisième site est l'observatoire de Marseille (800 000 habitants) installé dans le parc de "Cinq avenues". C'est un site urbain éloigné de toute émission directe de HAP.

Le tableau III.1 récapitule les principales conditions atmosphériques enregistrées pendant les prélèvements ainsi que les types de préleveurs mis en œuvre pour les différentes campagnes.

**Tableau III.1 : Récapitulatif des préleveurs mis en œuvre pendant les différentes campagnes et des principaux paramètres environnementaux relevée au cours des campagnes.**

Site	Chamonix		Orelle		Orelle			Chamonix		Marseille			Chamonix		
Caractéristique	zone périurbaine		site rural		site rural			zone périurbaine		site urbain de fond			zone périurbaine		
Date	15-21 janvier 2003		24-31 janvier 2003		25 juin - 1 <sup>er</sup> juillet 2003			4 - 11 juillet 2003		23 - 28 juillet 2004			21-28 février 2005		
Préleveur	préleveur denuder, bas volume	haut volume	préleveur denuder, bas volume	haut volume	préleveur denuder, bas volume	haut volume	haut volume	préleveur denuder, bas volume	haut volume	préleveur denuder, bas volume	haut volume	préleveur denuder sans tube denuder	préleveur denuder, bas volume	haut volume	préleveur denuder sans tube denuder
Laboratoire	LCE	LCME	LCE	LCME	LCE	LCME	INERIS	LCE	LCME	LCE	INERIS	LCE	LCE	INERIS	LCE
Débit															
Durée de prélèvement	6 - 12 h	12 h	6 - 12 h	12 h	12 h	12 h	12 h	12 h	12 h	12 h	12 h	12 h	12 h	12 h	12 h
Température (°C) : moyen (min/max)	-3,0 (-9/7)		-2.0 (-7.9/4.4)		21.1 (10/33)			15.1 (5/28)		32.0 (20/40)			-6.5 (-14/4)		
O <sub>3</sub> (µg.m <sup>-3</sup> ) : moyen (min/max)	10,4 (1/87)		43.0 (1/84)		98.6 (24/140)			62.7 (0/154)		85.0 (0/160)			21.6 (0/110)		
NO <sub>2</sub> (µg.m <sup>-3</sup> ) : moyen (min/max)	55.0 (4/104)		27.5 (2/63)		9.7 (0/50)			16.3 (0/67)		27 (6/111)			29.7 (0.4/109)		
NO (µg.m <sup>-3</sup> ) : moyen (min/max)	52.7 (0/263)		8.3 (0/94)		0.5 (0/11)			4.4 (0/57)		2 (0/19)			20.1 (0/331)		
PM 10 (µg.m <sup>-3</sup> ) : moyen (min/max)	22.2 (1/70)		12.2 (1/31)		27.6 (5/89)			16.2 (0/61)		50 (14/139)			/		
Somme des HAP : moyen (min/max)	20.1 (8.4/31.5)		4.5 (1.3/11.1)		0.7 (0.2/2.3)			1.2 (0.6/4.0)		1.6 (0.9/2.2)			10.8 (5.5/16.3)		
Nombre d'échantillons	14		14		13			14		6			13		

### **III.1.2 Les méthodes de prélèvement**

En plus du préleveur dénudeur décrit au chapitre I.2.1, des préleveurs conventionnels ont été installés afin de comparer les différents dispositifs dans des conditions réelles de terrain (Tableau III.1). Chacun des collecteurs était mis en œuvre par des laboratoires différents et chaque laboratoire disposait de sa propre méthode de traitement et d'analyse des échantillons. Ces méthodes ont été comparées dans le chapitre II.2. Aussi, nous présentons ici uniquement les procédures de prélèvement (résumées dans le tableau III.2).

Les HAP analysés en commun par les différents laboratoires sont le fluoranthène, le pyrène, le benzo(a)anthracène, le chrysène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène, le benzo(a)pyrène, le dibenz(ah)anthracène, le benzo(ghi)pérylène, l'indéno(1,2,3-cd)pyrène.

#### ***III.1.2.1 Le préleveur dénudeur***

Les durées de prélèvements étaient de 12 heures (8h-20h en journée et 20h-8h la nuit) pour la majorité des campagnes. Seules les campagnes de l'hiver 2003 avaient des pas de temps plus courts pour les prélèvements diurnes. Les durées de prélèvements étaient de 4 heures (8h -12h, 12h- 16h et 16h- 20h) pendant les 2 premiers jours de la campagne de Chamonix puis de 6 heures (8h-14h et 14h- 20h) pour les 5 autres jours et pendant toute la campagne sur le site d'Orelle.

Dès le prélèvement terminé, les échantillons du préleveur dénudeur (tube et filtre/XAD-2) étaient extraits sur site afin d'éviter les problèmes liés à la conservation des échantillons. Pendant la campagne de Marseille 2004, il n'était pas possible d'effectuer les extractions sur le site et les échantillons ont dû être transportés jusqu'au laboratoire pour être traités 15 minutes environ après la fin du prélèvement. Pour le transport, le préleveur dénudeur était démonté et placé dans une glacière afin d'isoler la partie collectant la phase gazeuse de celle collectant la phase particulaire et ainsi d'éviter le transfert des HAP. Pour la campagne Chamonix 2005 les moyens logistiques mis à notre disposition ne nous ont pas permis d'effectuer la concentration des échantillons sur place. Ils ont donc été conservés dans le solvant d'extraction (dichlorométhane) et placés au congélateur. L'étape de concentration a été effectuée en fin de campagne, lors du retour au laboratoire.

### **III.1.2.2 Les préleveurs conventionnels**

Trois types de préleveurs conventionnels (sans tube dénudeur) ont été utilisés : un "bas volume" et deux "haut volume".

Le préleveur "bas volume" a été mis en œuvre par le LCE lors des campagnes de Marseille 2004 et de Chamonix 2005. Il était constitué d'un porte filtre identique à celui du préleveur dénudeur (filtre + XAD-2) mais n'était pas pourvu d'un tube dénudeur. Pour ce collecteur bas volume, les débits de prélèvements ( $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) et le mode de traitement des échantillons (extraction, concentration) étaient strictement identiques à ce qui était réalisé pour le tube dénudeur. La seule différence entre les deux lignes de prélèvement était donc la présence d'un tube dénudeur en amont du porte filtre.

Les préleveurs "haut volume" mis en œuvre étaient ceux du LCME et de l'INERIS. Les comparaisons ont eu lieu avec le LCME lors des campagnes POVA hiver 2003 et POVA été 2003. Les débits de ce préleveur étaient de  $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Les particules étaient collectées sur des filtres en fibres de verre entrecroisées de type GF/F (Whatmann, 20,3 x 25,4 cm) (Marchand 2003). Pour les campagnes POVA été 2003, Marseille 2004 et Chamonix 2005, la ligne dénudeur a été comparée au préleveur grand volume de l'INERIS de type DA80 - Megatec. Equipé d'une tête de prélèvement PM10, il fonctionnait à des débits de  $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  et était équipé de filtres en fibres de quartz.

En fin de prélèvement, pour l'INERIS comme pour le LCME, les échantillons étaient emballés dans du papier aluminium et conservés au congélateur ( $-18^\circ\text{C}$ ) jusqu'à analyse.



Tableau III.2 : Récapitulatif des protocoles opératoires utilisés par les différents laboratoires.

	LCE	LCE	LCME	INERIS
Prélèvement	Dénudeur multi annulaire Filtre en fibres de verre téflonné Adsorbant solide XAD-2 Débit de prélèvement 1,7-3,5 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	Filtre en fibres de verre téflonné Préleveur conventionnel bas volume Adsorbant solide XAD-2 Débit de prélèvement 1,7-2.5 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	Filtre en fibres de verre téflonné Préleveur haut volume (TISCH) Débit de prélèvement 50 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	Filtre quartz (15 cm de diamètre) Préleveur haut volume (DA 80 – Megatec) Débit de prélèvement 30 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>
Traitement de l'échantillon	Extraction aux ultrasons avec le dichlorométhane Concentration sous flux de N <sub>2</sub> , jusqu'à 1mL puis reprise dans 1 mL d'acétonitrile	Extraction aux ultrasons avec le dichlorométhane Concentration sous flux de N <sub>2</sub> , jusqu'à 1mL puis reprise dans 1 mL d'acétonitrile	Système Soxhlet automatique (BUCHI B-811) Echantillon concentré à sec sous flux d'azote, repris dans 0,2-1 mL	ASE (ASE 300 – Dionex S.A) Echantillon concentré jusqu'à 0,2 mL sous un flux de N <sub>2</sub> , reprise dans 1mL d'acétonitrile
Analyse	HPLC/Fluorimètre Gradient d'élution binaire (eau/acétonitrile) Calibration externe	HPLC/Fluorimètre Gradient d'élution binaire (eau/acétonitrile) Calibration externe	HPLC/Fluorimètre (Perkin/Elmer) Colonne C18 (Vydac) Gradient d'élution ternaire (eau/acétonitrile/m éthanol) Calibration interne et externe	HPLC/Fluorimètre Gradient d'élution binaire (eau/acétonitrile) Calibration externe
Références	Temime et al, 2004a	Temime et al, 2004a	(Besombes et al. 2001; Marchand et al. 2004)	(Albinet et al.)

### III.1.3 Généralités sur les résultats du préleveur dénudeur

Lors de chaque campagne de terrain, entre 4 et 7 blancs du tube et du porte filtre ont été effectués. Ce travail s'est révélé être particulièrement utile car le nettoyage de des résines XAD-4 et XAD-2 est une étape délicate, et ces adsorbants (particulièrement la résine XAD-4 broyée) présentent des blancs chargés par rapport aux quantités de HAP prélevées dans l'atmosphère. De plus, la variabilité des blancs de terrain (Cf. Tableau III.3) nous a permis d'établir la limite de détection des HAP et l'incertitude de nos mesures. Pour nos travaux, les composés ont été considérés comme quantifiables lorsque les concentrations étaient

supérieures au blanc moyen de la campagne considérée additionnée de deux fois l'écart type des blancs. L'erreur sur l'analyse a été déterminée égale à deux fois l'écart type.

Les résultats bruts obtenus après soustraction du blanc moyen pour l'ensemble des échantillons du tube dénudeur et les erreurs relatives sur les concentrations mesurées sont présentés dans l'annexe III.1.

**Tableau III.3 : Moyenne des blancs et écart type des blancs (en ng) pour les différentes campagnes de terrain.**

Blancs de tube nombre	POVA hiver 2003		POVA été 2003		Marseille été 2004		Chamonix hiver 2005	
	7		4		3		4	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
naphtalène	357	202	38,7	10,2	75,8	8,3	161,7	53,6
acénaphène	17	10	31,6	18,8	8,5	1,0	3,3	0,8
fluorène	20	13	112,3	94,5	34,9	33,1	17,5	8,0
phénanthrène	204	92	155,4	138,8	116,0	32,4	10,3	3,0
anthracène	9,0	4,2	4,5	2,7	3,7	1,6	4,4	0,9
fluoranthène	32,4	16,7	32,2	33,9	50,4	33,9	3,1	1,2
pyrène	17,2	8,9	29,9	26,2	76,6	71,3	2,9	0,6
benzo(a)anthracène	0,61	0,80	0,30	0,05	0,15	0,17	DL	DL
chrysène	2,06	1,11	1,03	0,94	1,52	0,43	0,10	0,09
benzo(b)fluoranthène	0,92	0,75	0,52	0,29	0,38	0,18	0,36	0,08
benzo(k)fluoranthène	0,56	0,48	0,53	0,12	0,12	0,11	0,23	0,12
benzo(a)pyrène	4,43	6,68	0,66	0,78	DL	DL	0,18	0,06
dibenzo(a,h)anthracène	0,16	0,16	0,32	0,05	DL	DL	0,13	0,08
benzo(g,h,i)perylène	0,60	0,65	1,49	0,22	0,16	0,28	0,43	0,03
indéno(1,2,3-cd)pyrène	DL	DL	DL	DL	DL	DL	2,04	1,24

Blancs de filtre nombre	POVA hiver 2003		POVA été 2003		Marseille été 2004		Chamonix hiver 2005	
	6		7		5		6	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
naphtalène	117,2	88,8	33,5	17,1	76,3	39,4	227,5	43,0
acénaphène	6,7	2,6	3,4	2,4	6,5	3,2	240,6	-
fluorène	7,7	3,8	9,4	7,3	8,5	8,5	532,8	-
phénanthrène	95,9	85,2	44,8	38,1	100,2	39,2	56,0	27,8
anthracène	3,4	1,1	2,1	1,3	7,6	6,5	3,2	1,2
fluoranthène	15,4	12,3	10,2	8,8	25,6	3,7	16,2	6,7
pyrène	8,7	7,4	8,0	7,3	25,5	5,0	8,1	3,3
benzo(a)anthracène	0,17	0,41	0,29	0,13	0,11	0,22	0,62	0,41
chrysène	1,17	0,74	0,24	0,05	0,69	0,61	0,72	0,14
benzo(b)fluoranthène	0,50	0,54	0,37	0,35	0,22	0,33	0,52	0,34
benzo(k)fluoranthène	0,37	0,29	0,22	0,03	0,14	0,26	0,39	0,31
benzo(a)pyrène	4,33	6,42	0,26	0,13	0,00	0,00	0,56	0,39
dibenzo(a,h)anthracène	0,28	0,23	0,23	0,04	0,08	0,20	0,50	0,63
benzo(g,h,i)perylène	0,80	0,81	1,09	0,21	0,08	0,20	0,70	0,71
indéno(1,2,3-cd)pyrène	DL	DL	DL	0,05	DL	DL	1,07	0,46

## III.2 COMPARAISON ENTRE PRELEVEURS

L'information majeure résultant de la comparaison entre préleveurs est que nous avons observé, pour certains HAP, des concentrations systématiquement plus élevées avec le tube dénudeur qu'avec les autres collecteurs. Cependant, ces différences sont variables d'une campagne à l'autre.

### III.2.1 Présentations des résultats

Les écarts de concentration obtenus avec les différents préleveurs sont variables en fonction de l'HAP et de la campagne considérée. Aussi, nous nous intéressons au rapport des concentrations de HAP mesurées avec les différents préleveurs plutôt qu'à leur différence. On définit  $R_{HAP}$  comme le rapport des concentrations de HAP mesurées avec le préleveur dénudeur sur les concentrations de ce même HAP mesurées avec le préleveur conventionnel.

Les  $R_{HAP}$  les plus élevés ont été observés pour le benzo(a)pyrène, le benzo(ghi)pérylène, le pyrène. Par opposition, des rapports proches de 1 ont été observés pour le fluoranthène, le chrysène, le dibenz(ah)anthracène, l'indéno(1,2,3-cd)pyrène (Cf. Figure III.1).

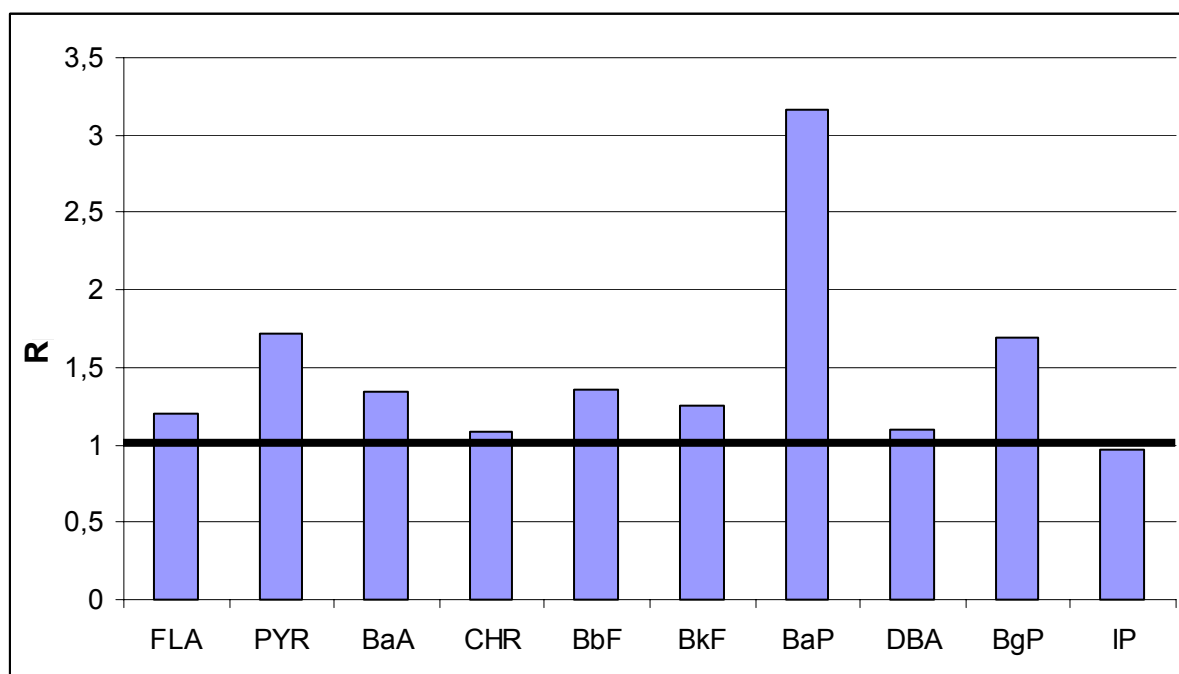


Figure III.1: Moyenne des  $R_{HAP}$  des différentes campagnes. Fluoranthène (FLA), pyrène (PYR), benzo(a)anthracène (BaA), chrysène (CHR), benzo(b)fluoranthène (BbF), benzo(k)fluoranthène (BkF), benzo(a)pyrène (BaP), dibenz(ah)anthracène (DBA), benzo(ghi)pérylène (BgP), indéno(1,2,3-cd)pyrène (IP). Lorsque  $R_{HAP}$  est égal à 1, la concentration mesurée par les deux préleveurs est identique. Lorsque  $R_{HAP}$  est supérieur à 1, la concentration mesurée par le préleveur dénudeur est plus importante.

Pour certaines campagnes (ex : Chamonix hiver 2003), que les rapports soient élevés (Cf. BaP sur la figure III.2) ou proches de 1 (Cf. Indéno(1,2,3-cd)pyrène sur la figure III.2) on observe une bonne corrélation entre les résultats issus des deux lignes de prélèvement.

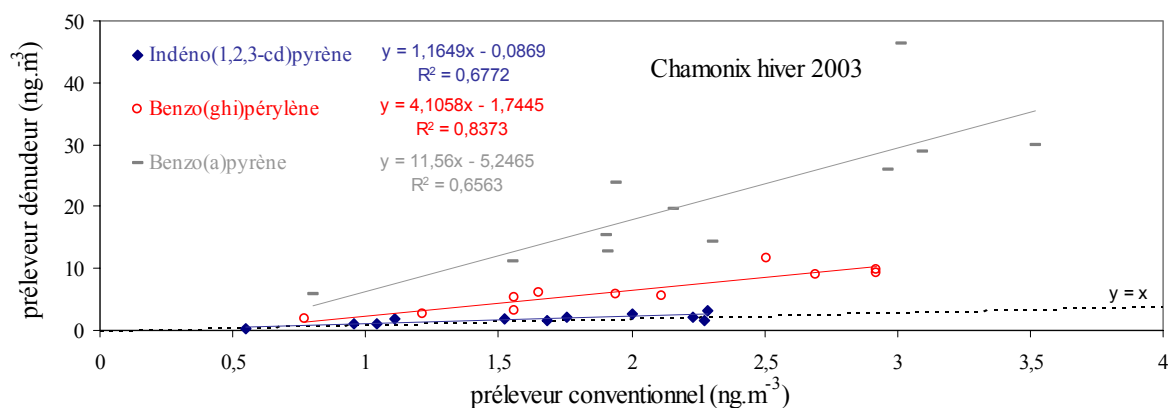


Figure III.2 : Concentrations mesurées avec le préleveur dénudeur en fonction des concentrations mesurées avec le préleveur conventionnel. Exemple de l'indéno(1,2,3-cd)pyrène, benzo(ghi)pérylène et benzo(a)pyrène durant la campagne (Chamonix hiver 2003).

Dans la figure 3, nous avons rassemblé les valeurs médianes des  $R_{\text{HAP}}$  en fonction des différentes campagnes de terrain.

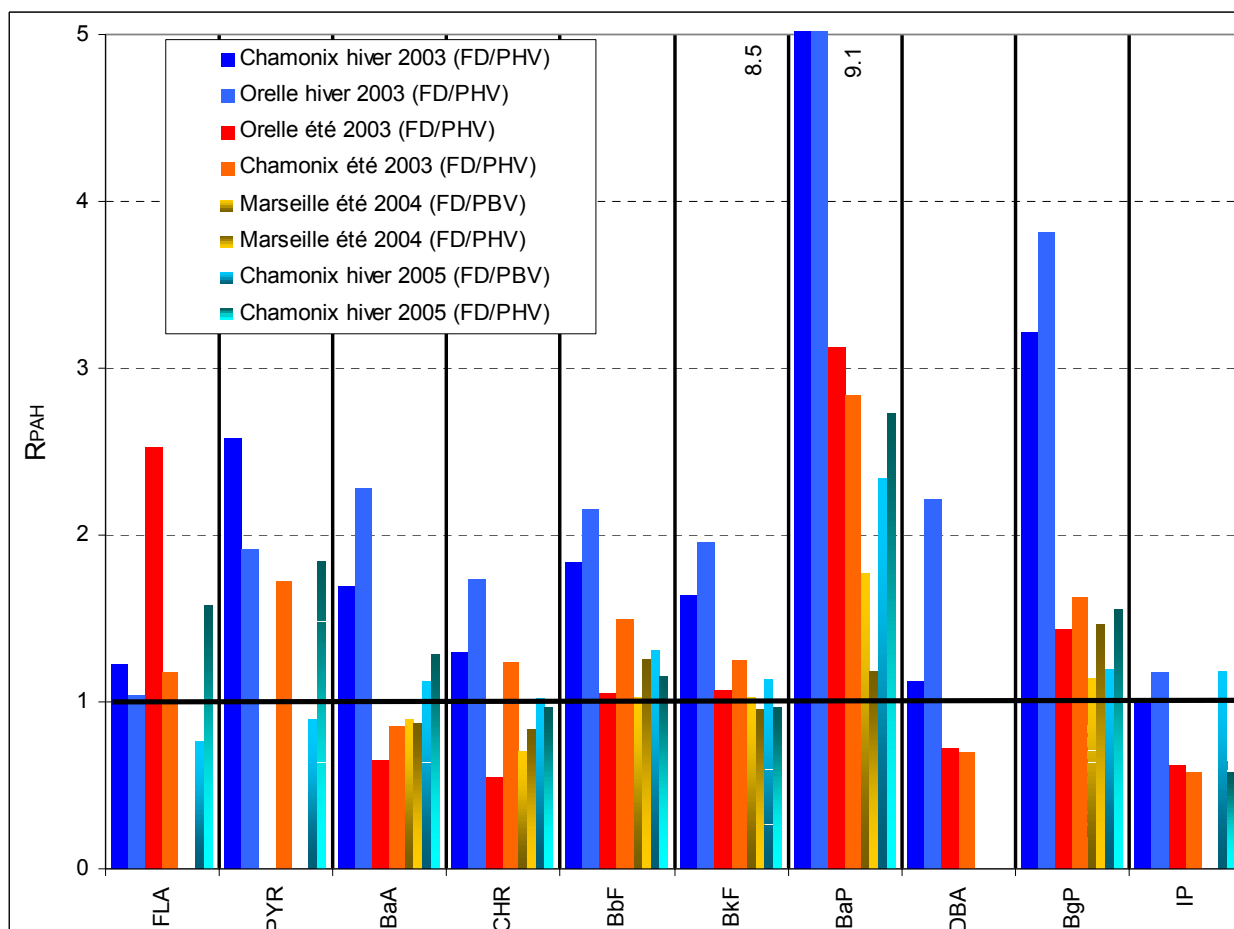


Figure III.3 : Valeurs médianes de  $R_{\text{PAH}}$  pour chaque composé et pour chaque campagne. Avec FD filtre du préleveur dénudeur, PHV préleveur haut volume, PBV préleveur bas volume.

De manière générale, on constate que les rapports les plus élevés ont été obtenus lors des campagnes de Chamonix et d'Orelle de l'hiver 2003 tandis que des rapports proches de 1 (aux erreurs analytiques près) ont été calculés pour la campagne de Marseille été 2004.

### **III.2.2 Interprétation des résultats**

Des études antérieures avaient fait état de différences significatives entre un préleveur dénudeur et un préleveur conventionnel (Peters et al., 2000 ; Schauer et al., 2003 ; Tsapakis et Stephanou, 2003). Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces différences : un biais analytique, la volatilisation de composés adsorbés sur le filtre ou la dégradation chimique des HAP particulaires collectés sur le filtre du préleveur conventionnel. Chacune de ces hypothèses sera passée en revue.

#### ***III.2.2.1 Biais analytiques***

L'hypothèse d'une erreur analytique est la première à avoir été envisagée. En raison des faibles concentrations atmosphériques de HAP, plusieurs étapes (extraction, concentration) sont nécessaires pour leur l'analyse et un biais analytique pourrait induire des différences entre les échantillons. Toutefois, cette hypothèse ne résiste pas aux résultats des inter-comparaisons des protocoles analytiques. Comme présenté dans le chapitre II, l'INERIS, le LCME et le LCE ont participé en 2003 à un programme d'inter-comparaisons de leurs méthodes analytiques (Leoz-Garzianda et al. 2004). Lors de ce test, les différences d'un laboratoire à l'autre n'étaient pas supérieures à 30% pour des concentrations équivalentes à celles rencontrées pendant des campagnes de terrain. Un biais analytique ne peut donc pas être responsable des différences extrêmement importantes (jusqu'à 1200%) qui ont été observées. De plus, les différences les plus grandes ont été obtenues lorsque les concentrations en HAP étaient les plus importantes, c'est-à-dire lorsque les erreurs analytiques étaient les plus faibles.

Enfin, pendant les campagnes de Marseille 2004 et Chamonix 2005, un préleveur dénudeur et un préleveur conventionnel bas volume ont été mis en œuvre par le LCE. Les échantillons issus des deux collecteurs subissaient des traitements analytiques rigoureusement identiques. Malgré cela, des différences significatives ont été observées entre les deux collecteurs pour certains HAP.

### III.2.2.2 Volatilisation des HAP du filtre du préleveur conventionnel

Des travaux antérieurs ont établis que des HAP particulaires collectés sur un filtre pouvaient se volatiliser sous l'effet du flux de prélèvement (Turpin et al., 2000). Ce phénomène peut entraîner une sous estimation des concentrations de HAP particulaires. Ce type d'artefact est supprimé lorsqu'on utilise un préleveur dénudeur en raison de l'adsorbant situé en aval du filtre qui permet de récupérer les HAP volatilisés.

Si ce processus était prépondérant, les  $R_{HAP}$  devraient être proportionnels aux pressions de vapeur saturante. Or, nous n'observons pas de dépendance entre l'échelle de la volatilité (déterminée par la pression de vapeur saturante) et les rapports  $R_{HAP}$  (tableau III.4). On pourrait, par exemple, s'attendre à ce que les  $R_{HAP}$  du fluoranthène, du pyrène et du benzo(a)anthracène soient grands et que ceux du benzo(a)pyrène et du benzo(ghi)pérylène soient petits. Expérimentalement le résultat inverse est obtenu. De plus, le rapport  $R_{HAP}$  est maximal pendant les campagnes hivernales lorsque les amplitudes thermiques au cours des prélèvements sont minimums. Or, le processus de volatilisation est plus susceptible de se produire en été quand les amplitudes thermiques sont maximales (Cf. Figure III.3).

**Tableau III.4: Echelle de volatilité et  $R_{PAH}$  observés pour les composés étudiés.**

$P_L$ 25°C (Pa)	Volatilité croissante	$R_{HAP}$	$R_{HAP}$ décroissant
$5,6 \cdot 10^{-3}$	Fluoranthène	2 - 10	Benzo(a)pyrène
$4,1 \cdot 10^{-3}$	Pyrène	1 - 4	Benzo(ghi)pérylène
$2,3 \cdot 10^{-4}$	Benzo(a)anthracène		
$4,8 \cdot 10^{-5}$	Chrysène		Pyrène, Benzo(a)anthracène,
	Benzo(b)fluoranthène	1 - 2,5	Benzo(b)fluoranthène,
$4,1 \cdot 10^{-6}$	Benzo(k)fluoranthène		Benzo(k)fluoranthène
$3,2 \cdot 10^{-6}$	Benzo(a)pyrène		
$8,1 \cdot 10^{-8}$	Dibenzo(ah)anthracène		Fluoranthène, Chrysène,
$1,1 \cdot 10^{-12}$	Benzo(ghi)pérylène	< 1,5	Dibenzo(ah)anthracène,
	Indéno(1,2,3-cd)pyrène		Indéno(1,2,3-cd)pyrène

Ces remarques ne signifient pas qu'aucune volatilisation ne se produit avec les préleveurs conventionnels. Elle est possible, en particulier pour les HAP semi volatiles (3-4 cycles), mais pour les HAP les moins volatils, tels que le benzo(a)pyrène et le benzo(ghi)pérylène, l'artefact de volatilisation ne peut expliquer les écarts observés entre les deux systèmes de prélèvement.

### **III.2.2.3 Effet des oxydants gazeux durant l'échantillonnage**

#### III.2.2.3.1 Introduction

De nombreuses études ont mis en évidence la dégradation des HAP particulaires sur les filtres lorsqu'ils sont exposés à différents oxydants gazeux, principalement le radical OH<sup>.</sup>, l'ozone et les oxydes d'azotes (Peters et al. 1980; Butler et al. 1981; Brorström et al. 1983; Van Vaeck et al. 1984; Beckmann et al. 1989; Pöschl et al. 2000; UMEG et al. 2002). Plusieurs auteurs ont également montré que le benzo(a)pyrène est un des HAP les plus réactifs (Van Vaeck et al. 1984; Pitts et al. 1986; Esteve et al. 2004; Esteve et al. 2006), et que le benzo(ghi)pérylène est aussi parfois très réactif (Butler et al. 1981). Or ce sont les composés pour lesquels nous avons observé les  $R_{\text{HAP}}$  les plus importants lors de nos campagnes de terrain.

Afin d'étudier la dégradation des HAP pendant un prélèvement, Tsapakis et Stephanou (Tsapakis et al. 2003) ont comparé un préleveur conventionnel haut volume équipé d'un piège à oxydants et un préleveur conventionnel haut volume sans piège à oxydants. Trois sites avec des conditions environnementales différentes ont été étudiés : une station marine de fond en méditerranée, caractérisée par un niveau d'ozone de 58 ppbv et une longue durée de prélèvement (24 h) (5 échantillons) ; un centre ville dans Héraklion (Crête, Grèce) caractérisé par un niveau d'ozone de l'ordre 56 ppbv et des temps de prélèvement courts (2 heures) (3 échantillons) ; un site de fond dans la forêt boréale finlandaise caractérisé par de faibles concentrations d'ozone (27 ppbv) et de long temps de prélèvement (24 heures) (4 échantillons). Dans cette étude, les auteurs rapportent des différences entre les deux préleveurs qui peuvent atteindre un facteur 2 pour certains HAP. De plus, ils soulignent le rôle dominant de l'ozone et du temps d'échantillonnage dans l'ampleur des artefacts de prélèvements et concluent que la plupart des HAP sont potentiellement sensibles à la dégradation par l'ozone lors d'un échantillonnage avec des niveaux importants d'ozone (> 50 ppbv) et des longs temps de prélèvement (24h). D'après les auteurs, les HAP les plus réactifs sont le cyclopenta(cd)pyrène, le diméthyl-phénanthrène, le benzo(a)pyrène, l'anthanthrène et le pyrène.

Afin d'étudier l'atmosphère de Munich, Schauer et ses collaborateurs (Schauer et al. 2003), ont réalisé 19 prélèvements avec un préleveur bas volume avec et sans tube dénudeur recouvert de charbon actif. Des  $R_{\text{HAP}}$  pouvant atteindre des valeurs de 2,4 ont été rapportés pour les HAP de 5 et 6 cycles (benzo(b)fluoranthène, benzo(a)pyrène,

dibenzo(ah)anthracène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3-cd)pyrène). Une des conclusions importante de ce travail est la relation forte obtenue entre la valeur du rapport  $R_{\text{HAP}}$  et les niveaux d'ozone.

Ces deux études ont montré le rôle protecteur des pièges à oxydants sur les HAP particulaires piégés sur le filtre. Dans notre travail le tube dénudeur utilisé pour capturer les HAP en phase gazeuse pourrait être assimilé à un piège à oxydants et ainsi limiter l'artefact de dégradation rencontré avec le préleveur conventionnel. Ceci pourrait expliquer les rapports  $R_{\text{HAP}}$  fréquemment supérieurs à 1.

#### III.2.2.3.2 Influence du tube dénudeur sur l'ozone

Pour valider cette hypothèse, nous avons réalisé des essais en laboratoire. Nous voulions tester l'impact du tube dénudeur enduit de XAD-4 sur un flux d'air chargé en ozone. Pour cette expérience, l'ozone était produit par un ozoneur (Aqua Sander Modell C25), dilué avec de l'air propre afin d'obtenir des concentrations atmosphériques (50 à 250 ppbv). Les niveaux d'ozone étaient analysés avant et après le tube dénudeur en utilisant un analyseur Environment S.A. O341M. Ce dispositif expérimental (Cf. Figure III.4) a été utilisé avec un tube dénudeur mono-annulaire en raison des débits de gaz étalon trop importants (1 à 2  $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ ) imposés par les tubes multi-annulaires. Les dimensions du tube mono-annulaire et les débits ont été déterminés de manière à ce que les temps de séjour de l'ozone soient identiques dans les tubes mono et multi-annulaire. Les principales caractéristiques du tube mono annulaire sont récapitulées dans l'Annexe V.1. Un débit de 3  $\text{L}.\text{min}^{-1}$  avec le tube mono annulaire correspond à un débit de 1  $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$  avec le tube pluri annulaire.



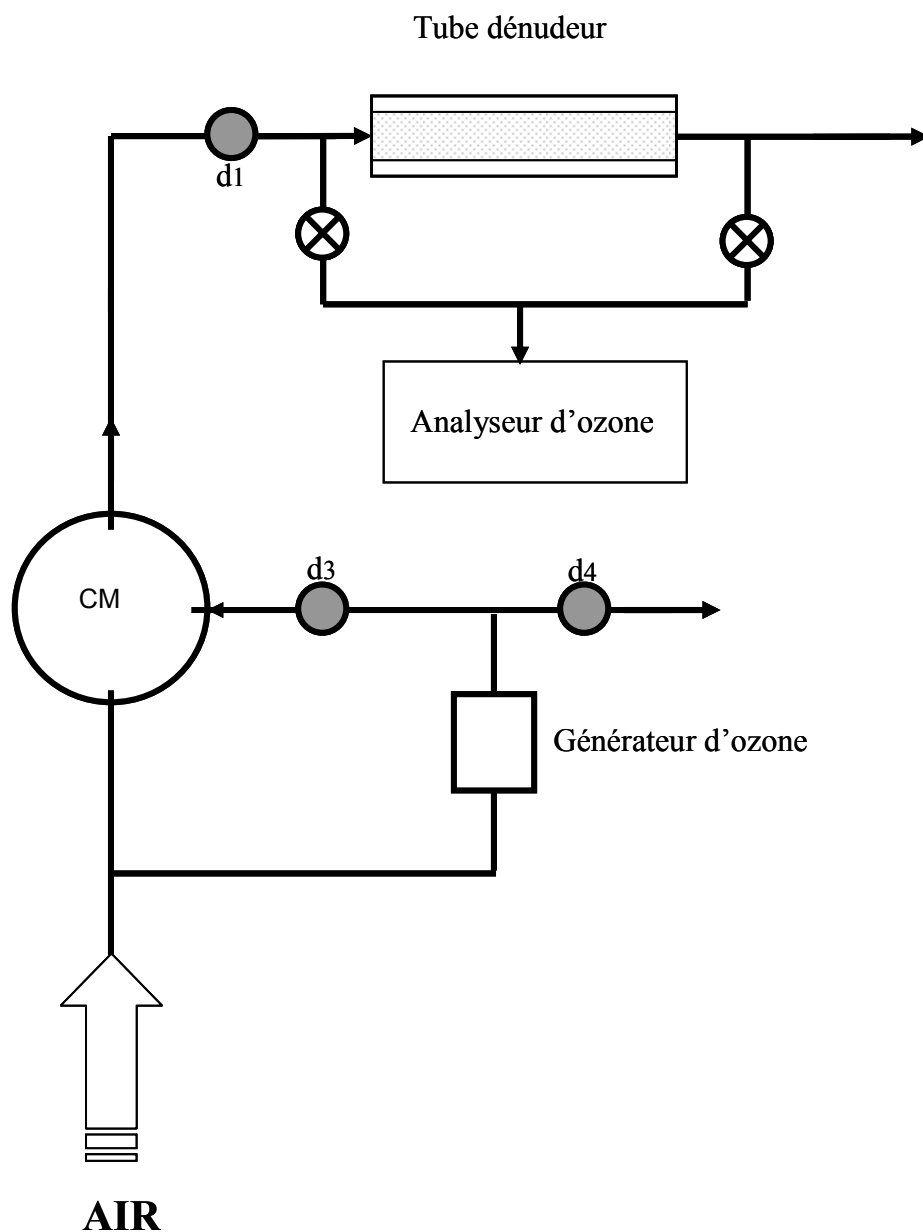
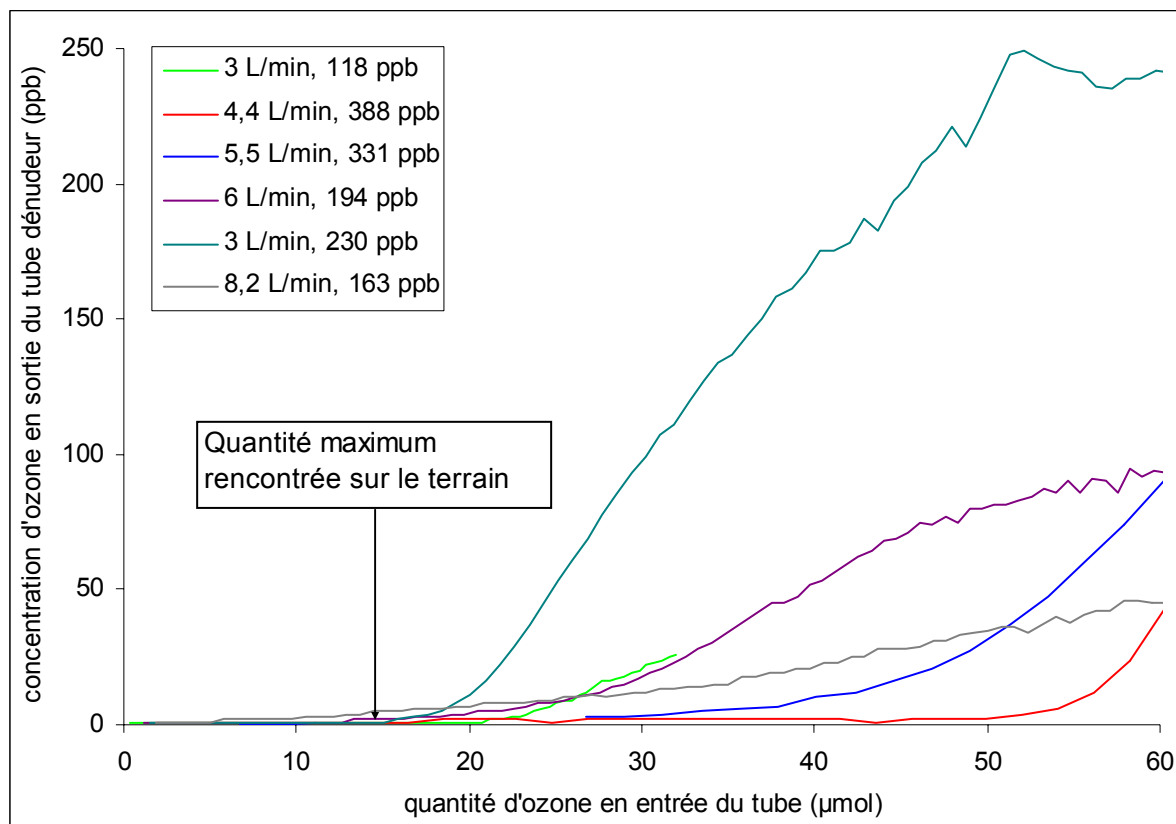


Figure III.4: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour tester l'impact du tube dénudeur sur un flux d'air chargé en ozone. d1, d3, d4 : débitmètre massique, CM : chambre de mélange.

Les résultats montrent que l'ozone est éliminé du flux gazeux jusqu'à un seuil correspondant à un pourcentage de la capacité du tube dénudeur. La quantité d'ozone passé dans le tube avant d'atteindre ce seuil est à peu près reproductible quelque soient les conditions expérimentales de débits de gaz et de concentrations d'ozone. Dans nos conditions de terrain ( $O_3 < 80 \text{ ppb}_v$ , débit de prélèvement  $< 3.3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , durée de prélèvement de 12h), le seuil de perçage du tube dénudeur par l'ozone n'est jamais atteint puisque la quantité maximale rencontrée était de  $79 \mu\text{mol}$  d'ozone ( $118 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) pour un volume prélevé de  $32 \text{ m}^3$  ce qui correspond à une quantité de  $14 \mu\text{mol}$  sur notre dispositif de laboratoire (Cf. Figure III.5). On peut donc affirmer que le filtre placé en aval du tube dénudeur n'était pratiquement pas exposé à l'ozone contrairement au filtre du préleveur conventionnel. Ces résultats expérimentaux sont en

accord avec une étude antérieure (UMEG et al. 2002) portant sur les performances de différents pièges à ozone, dont un tube dénuder en nid d'abeille enduit de résine XAD-4.



**Figure III.5 : Concentration (ppb) en ozone en sortie du tube dénudeur en fonction de la quantité d'ozone en entrée du tube dénudeur (µmol).**

Des tests similaires seraient nécessaires pour vérifier le comportement du radical  $\text{OH}^\cdot$  et des oxydes d'azote dans le tube dénudeur, même si, pour le radical  $\text{OH}^\cdot$ , nous pouvons supposer qu'il serait probablement piégés par le tube dénudeur enduit de XAD-4. En effet, le radical  $\text{OH}^\cdot$  est généralement détruit par tout contact avec une surface.

### III.2.2.3.3. Interprétations

Malgré la réactivité avérée des HAP vis-à-vis de l'ozone et la capacité du tube dénudeur à jouer le rôle d'un piège à oxydant, aucune corrélation n'est observée entre les  $R_{\text{HAP}}$  (particulièrement pour  $R_{\text{BaP}}$  et  $R_{\text{B(g,h,i)P}}$ ) et le niveau d'ozone. Cette absence de corrélation se vérifie que l'on considère les campagnes individuellement ou sous forme d'une base de données unique. Ainsi, les minima d'ozone sont enregistrés au cours de l'hiver 2003 à Chamonix alors que les  $R_{\text{HAP}}$  sont maximum. De même, aucune corrélation significative avec les  $R_{\text{HAP}}$  n'a pu être établie quelque soit le paramètre testé, tels la température, l'humidité relative (ce paramètre a été cité comme influençant la réactivité (Pitts et al. 1986)), les

PM10, les NO<sub>x</sub> et O<sub>3</sub>. Ceci est mis en évidence par la matrice de corrélation sur le jeu de données (tableau III.4) ou sur les figures 6 et 7 (et pour l'ensemble des campagnes Cf. Annexe III.3).

**Tableau III.5 : Matrice de corrélations (STATISTICA 6.1) appliquées à l'ensemble du jeu de données (n=74).**

	NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	PM <sub>10</sub>	T	S HAP	R <sub>BaP</sub>	R <sub>BghiP</sub>
NO	<b>1</b>							
NO <sub>2</sub>	0.67	<b>1</b>						
O <sub>3</sub>	-0.50	-0.52	<b>1</b>					
PM <sub>10</sub>	0.12	0.29	0.30	<b>1</b>				
T	-0.31	-0.52	0.65	0.48	<b>1</b>			
S HAP <sup>a</sup>	0.40	0.59	-0.52	-0.05	-0.58	<b>1</b>		
R <sub>BaP</sub>	0.33	0.20	-0.37	-0.28	-0.39	0.43	<b>1</b>	
R <sub>BghiP</sub>	0.18	0.09	-0.31	-0.24	-0.25	0.25	0.92	<b>1</b>

<sup>a</sup> somme des HAP

Ces résultats sont en contradiction avec ceux d'une étude similaire à la notre, réalisée par Schauer et al. (2003) à Munich, dans laquelle un fort lien était observé entre R<sub>HAP</sub> et le niveau d'ozone pour le benzo(a)pyrène et pour la somme des HAP à 5 ou 6 cycles. Sur la base des bonnes corrélations obtenues entre les R<sub>BaP</sub> et les niveaux d'ozone, ces auteurs proposaient de corriger les données des préleveurs conventionnels en utilisant leur régression linéaire (entre l'ozone et R<sub>BaP</sub>) et les niveaux d'ozone mesurés lors des prélèvements. D'après nos résultats, cette solution ne pourrait pas être généralisée car les R<sub>HAP</sub> ne semblent pas toujours être déterminés par une simple relation avec l'ozone et une telle relation, quand elle existe, est probablement spécifique à chaque site de prélèvement. Huber et al. (UMEG et al. 2002), dans une étude en laboratoire, n'avaient observé aucune corrélation entre la concentration en ozone et la quantité de HAP dégradés quand ils utilisaient un filtre en fibre de verre chargé avec différentes sortes de particules, alors que le taux de dégradation des HAP était fortement lié à la concentration en ozone quand le filtre était chargé avec des particules de même origine.

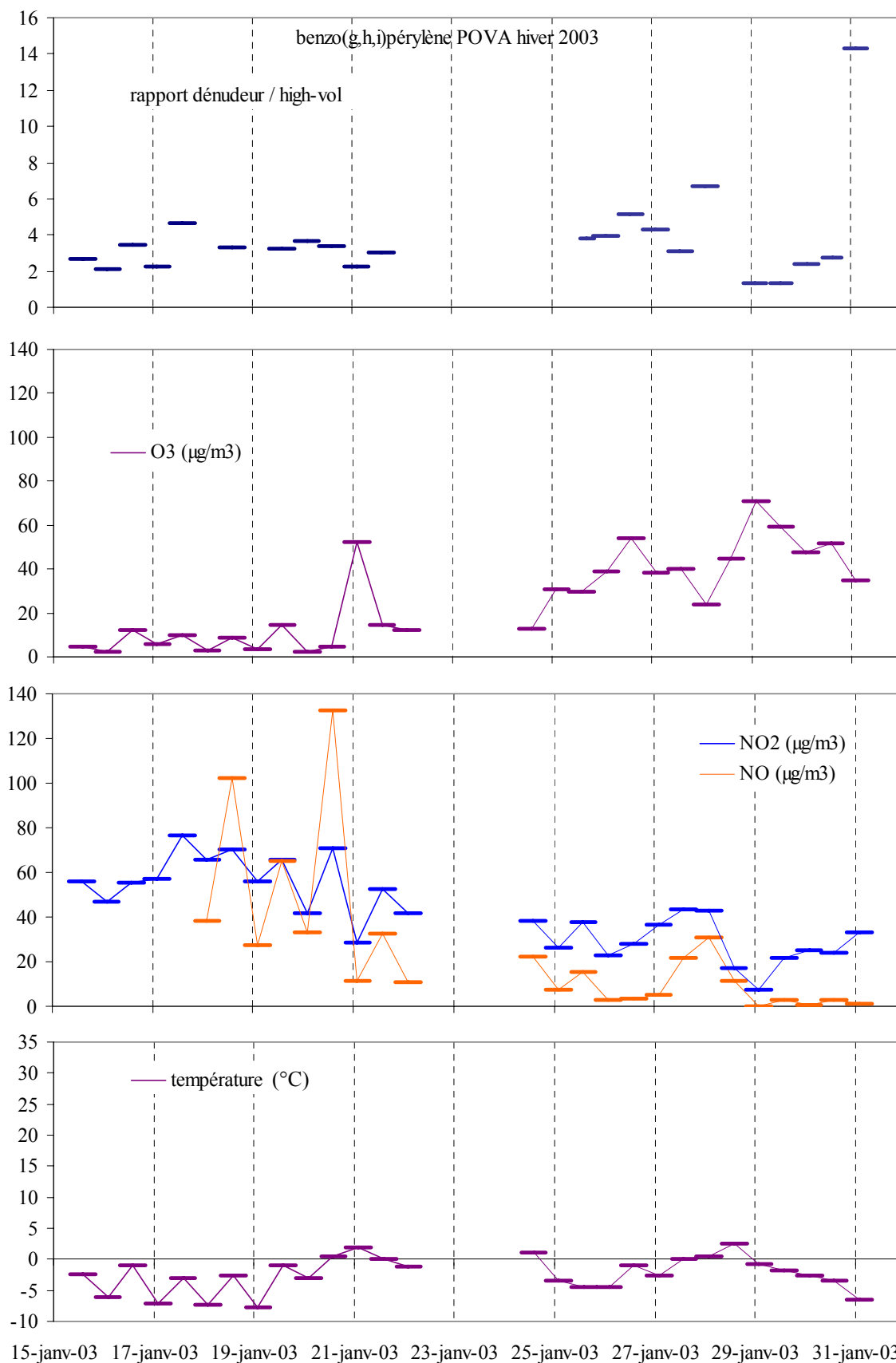


Figure III.6 :  $R_{BghiP}$  (Rapport dénudeur/haut volume du benzo(ghi)pérylène), concentrations en ozone, en NO, en  $NO_2$  et températures lors des différents prélèvements de la campagne POVA hiver 2003.

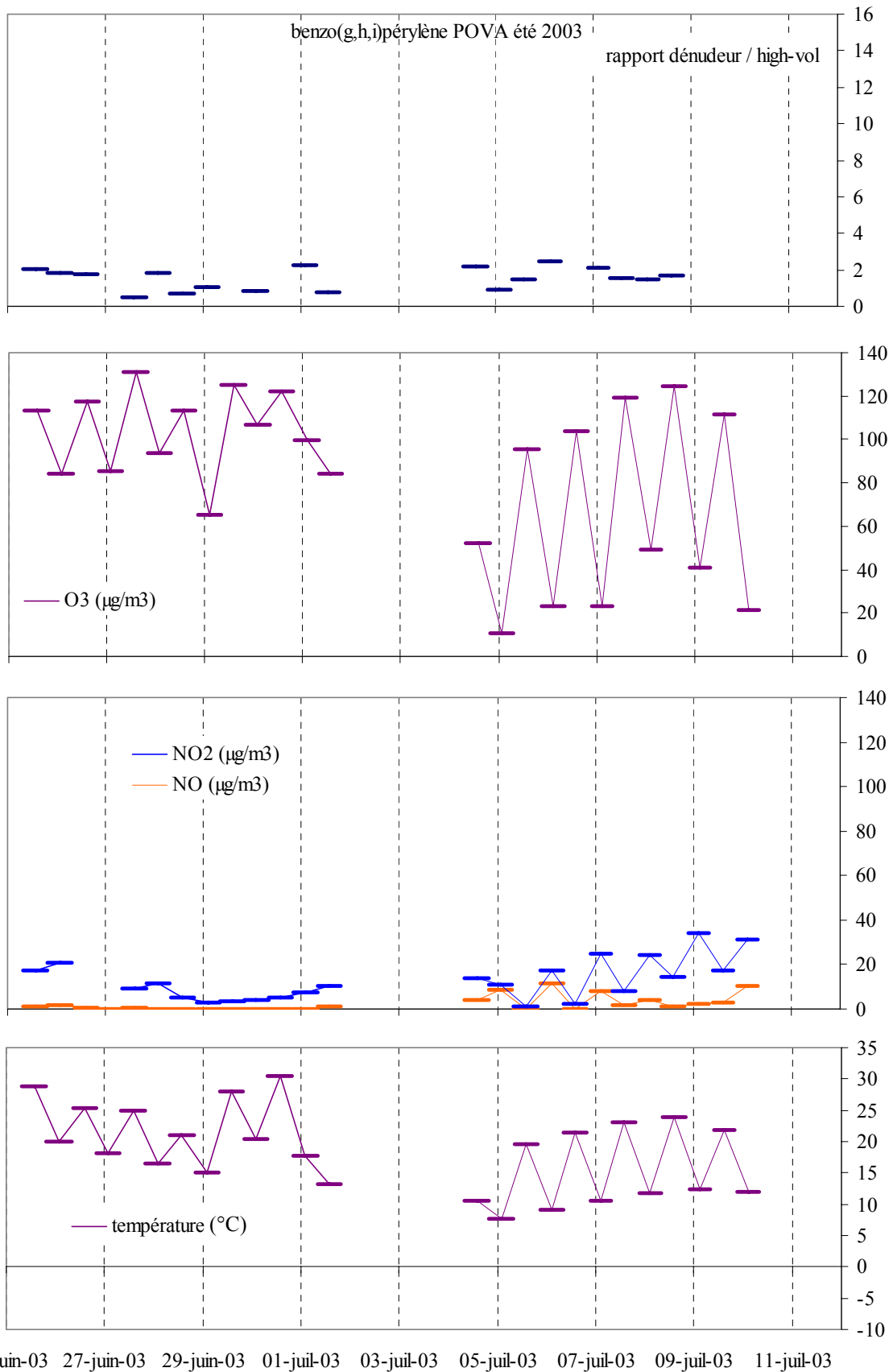


Figure III.7 :  $R_{BghiP}$  (rapport du benzo(ghi)pérylène dénudeur/ haut volume), concentration en ozone, en NO, en NO<sub>2</sub> et températures lors des différents prélèvements de la campagne POVA été 2003.

Par ailleurs, Schauer et al. (2003) ont observé une corrélation négative entre les concentrations massiques des HAP à 5 ou 6 cycles et les niveaux d'ozone lorsque les filtres sont précédés d'un dénudeur, (soit en l'absence de réaction sur le filtre). Cette corrélation est représentative d'un phénomène d'oxydation des HAP par l'ozone ayant lieu directement dans l'atmosphère. Ceci est cohérent avec plusieurs études de laboratoire qui ont montré que l'oxydation des HAP particuliers pouvait être rapide pour certains composés tels que le benzo(a)pyrène, avec l'ozone (Pöschl et al. 2001) ou avec  $\text{OH}^\cdot$  et  $\text{NO}_2$  (Esteve et al. 2004; Esteve et al. 2006). Il a été observé que la dégradation atteignait un plateau et une part significative (entre 75 et 90%) des HAP ne réagit pas avec les oxydants (Esteve et al. 2006). Puisque la réactivité atmosphérique a été démontrée, on peut se demander si la dégradation atmosphérique des HAP particuliers ne serait pas prépondérante par rapport à la réactivité sur le filtre lorsque le site d'échantillonnage est éloigné des sources de HAP. Dans ces conditions, la plupart des HAP disponibles pour la réactivité auront déjà réagi avant le prélèvement. L'artéfact de réactivité sera alors faible et on observera de faibles écarts entre la ligne dénudeur et la ligne grand volume quelque soit les concentrations d'ozone.

Par exemple, un site de prélèvement éloigné des zones d'émission collecterait des HAP qui ont séjourné suffisamment longtemps dans l'atmosphère pour dégrader une fraction importante des HAP associés aux particules, quelque soit la capacité oxydante de l'atmosphère. Une fois collectée sur le filtre, peu de dégradation supplémentaire serait observée puisque les HAP présents seraient les moins réactifs ou les plus protégés de l'action des oxydants atmosphériques. Sur un tel site, les concentrations d'ozone n'induiraient pas d'artéfact notable et les  $R_{\text{HAP}}$  seraient proche de 1. Ce type de site serait illustré par la station de Hyytiälä instrumenté par Tsapakis et Stephanou (Tsapakis et al. 2003)).

A l'opposé, un site de prélèvement placé à proximité immédiate des sources collecterait les aérosols avant que les HAP associés à ces derniers n'aient le temps d'être oxydés dans l'atmosphère. La dégradation des HAP se ferait alors sur le filtre à un taux dépendant de la durée du prélèvement et des concentrations d'ozone. C'est le cas de figure qui a été documenté par Schauer et ses collaborateurs sur leur site de trafic urbain (Schauer et al. 2003).

Entre ces deux situations extrêmes, de nombreuses situations intermédiaires peuvent exister, principalement dues à des sources de HAP différentes, avec des masses d'air et des conditions oxydantes différentes.

Dans ces situations complexes, la dégradation se produit partiellement dans l'atmosphère durant le transport et se poursuit éventuellement sur le filtre, en fonction des conditions

oxydantes locales, de l'humidité relative et de la température. L'observation de corrélations entre  $R_{\text{HAP}}$  et l'ozone dans ces situations est impossible, trop de paramètres entrent en jeu.

En tenant compte de ces hypothèses, nous pouvons les appliquer à notre jeu de données :

- **$R_{\text{HAP}}$  proche de 1 pour un site urbain à Marseille en été :** La capacité oxydante de l'atmosphère et le flux actinique importants (d'après Kamens *et al.* (1990) la photodégradation joue un rôle majeur dans la dégradation des HAP) permettent une dégradation rapide des HAP particulaires. Malgré la proximité des sources ces conditions environnementales permettent la dégradation de la majeure partie des HAP particulaires avant le prélèvement. L'artefact de réactivité est donc faible et les  $R_{\text{HAP}}$  sont proches de 1.
- **$R_{\text{HAP}}$  élevé à Chamonix en hiver :** Ce site des Vallées Alpines est caractérisé par un trafic automobile important mais aussi par des émissions de HAP induites par le chauffage au bois. Certaines de ces sources sont situées à proximité du préleveur. Les basses températures, les faibles concentrations d'ozone conduisent à une faible dégradation atmosphérique des HAP. Sur le filtre, l'ozone (ou les  $\text{NO}_x$ ), même à un niveau bas, réagissent avec les HAP du préleveur conventionnel.
- **$R_{\text{HAP}}$  proche de 1 à Chamonix et Orelle en été :** comparé à la situation hivernale, l'absence de feu de bois en été supprime les sources de HAP les plus proches des collecteurs. La plus grande capacité oxydante et le flux actinique plus élevé permettent la dégradation des HAP avant le prélèvement ce qui conduit à des  $R_{\text{HAP}}$  plus faibles qu'en hiver.

### III.3 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Lors de différentes campagnes de terrain réalisées conjointement par le LCME, le LCE et l'INERIS plusieurs préleveurs conventionnels et un préleveur dénudeur ont été mis en œuvre afin de les comparer.

Les concentrations en HAP particulaires mesurées à l'aide du préleveur dénudeur étaient supérieures à celles mesurées par les préleveurs conventionnels.

L'hypothèse la plus probable pour expliquer les différences entre les préleveurs serait qu'une partie des HAP soit dégradée sur le filtre non protégé par un tube dénudeur.

La mesure des produits de dégradation (HAP oxygénés, nitro-HAP) sur les deux filtres, qui pourrait nous aider à discuter de l'artefact de réactivité et nous renseigner sur le rôle respectif de  $\text{O}_3$  et  $\text{NO}_x$ , n'était pas disponible mais est fortement conseillée pour de futurs travaux.

En conséquence, il faut prêter attention à la fiabilité des études de HAP quand les mesures sont effectuées à l'aide d'un préleveur conventionnel, en particulier lorsque le collecteur est placé à proximité des sources, car ce type de préleveur peut induire une sous estimation des HAP particulaires de plus de 80% pour certains composés tel que le benzo(a)pyrène. Ces sous-estimations peuvent être lourdes de conséquences puisque ce composé a été choisi comme représentant du niveau de concentration des HAP par l'Union Européenne (directive n°2004/107/CE).

Ainsi, notre principale conclusion est qu'il apparaît essentiel de protéger le filtre durant le prélèvement pour empêcher l'évolution de l'aérosol collecté, par exemple en utilisant un dénudeur pour éliminer les oxydants présents dans le flux d'air. Cette solution est préférable à une tentative de quantification de l'artéfact et de correction mathématique des concentrations des HAP car le facteur correctif dépend de nombreux paramètres (niveaux d'oxydants, température, humidité relative, nature de l'aérosol, origine et âge des masses d'air) et serait spécifique à chaque prélèvement ( $R_{\text{HAP}}$  à Chamonix est différent en hiver et en été et d'un hiver à l'autre).



# CHAPITRE IV

## CHAPITRE IV : LA PARTITION GAZ PARTICULE DES HAP ATMOSPHERIQUES

Les composés organiques semi-volatils (COSV) occupent une place particulière dans le domaine complexe de la chimie atmosphérique. Leur capacité à s'accumuler préférentiellement dans les phases gazeuse ou particulaire au gré de l'évolution des conditions atmosphériques est imparfaitement comprise. Pourtant, cette distribution entre phases peut avoir des conséquences sur un plan sanitaire, sur l'évolution du climat ou encore sur le temps de séjour des COSV dans l'atmosphère.

- **L'impact sanitaire** des composés toxiques tels que les HAP ne sera pas le même s'ils demeurent en phase gazeuse ou s'ils sont incorporés dans (ou en surface) des particules d'aérosols. En cas d'inhalation, seuls les composés gazeux pourront éventuellement être expirés. Les composés associés à la phase particulaire resteront prisonniers du système pulmonaire et pourront exprimer leur toxicité.
- L'impact sur le climat est la conséquence de l'adsorption de composés organiques semi-volatils sur les particules d'aérosols. En fonction des propriétés hygroscopiques des composés, la capacité de ces particules à former des noyaux de condensation nuageux sera modifiée ce qui aura une incidence sur le forçage radiatif.
- La distribution des composés organiques semi volatils (COSV) entre les phases gazeuse et particulaire est sans doute le paramètre le plus important pour leur devenir atmosphérique (transport atmosphérique, réactivité chimique, processus de dépôt...) et donc pour appréhender leur temps de vie.

Dans ce contexte, la partition gaz particule des HAP qui sont pour certains d'entre eux des composés organiques semi volatils (COSV) a été étudiée de manière assez importante au cours des dernières décennies (Pankow et al. 1991; Pankow 1994; Jenkins et al. 1996).

Après un rapide rappel des premières hypothèses proposées pour expliquer la partition, les différentes théories actuelles décrivant la partition seront exposées ainsi que les limitations et les difficultés rencontrées pour les valider à partir d'expérimentations de terrain.

Ensuite, les résultats des campagnes de terrain seront utilisés pour étudier la partition des HAP et identifier les paramètres environnementaux susceptibles de l'influencer. Au cours de cette étude, les résultats du LCE, obtenus à l'aide d'un tube dénudeur, mais aussi ceux de l'INERIS, obtenus avec un préleveur conventionnel, seront utilisés. Au cours de cette étude, nous serons amenés à porter un regard critique sur notre jeu de données expérimentales,

mais également sur celles discutées dans la littérature, auxquelles nous confronterons nos résultats.

## IV.1 LA PARTITION GAZ/PARTICULES DES COSV DANS LA LITTERATURE

### IV.1.1 Le modèle de Junge

Le premier modèle théorique de répartition a été développé par Junge (1977). D'après ce modèle, l'équilibre de sorption entre la phase gazeuse et les particules en suspension est atteint rapidement dans l'atmosphère. Ce modèle est illustré par la relation suivante :

$$\phi = \frac{(P)}{(P) + (G)} = \frac{cS_T}{P_s^\circ + cS_T} \quad (4.1)$$

Où  $\phi$  représente la fraction de composé adsorbé sur les particules,  $P_s^\circ$  (Pa) la pression de vapeur saturante du composé à l'état pur,  $S_T$  ( $m^2 \cdot m^{-3}$ ) la surface des particules par unité de volume et  $c$  (Pa.m) une constante qui dépend de la chaleur de condensation et du poids moléculaire du composé considéré.

Junge propose une valeur de  $c$  fixée à 1,7 Pa.m pour les HAP. Les surfaces typiques de particules varient entre  $4,2 \cdot 10^{-5} m^2 \cdot m^{-3}$  (bruit de fond atmosphérique) et  $1,1 \cdot 10^{-3} m^2 \cdot m^{-3}$  (atmosphère urbaine) avec une moyenne de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^{-4} m^2 \cdot m^{-3}$  (Whitby 1978; van Pul et al. 1998). Cela signifie que pour un composé dont la pression de vapeur saturante  $P_s^\circ$  est supérieure à  $2,3 \cdot 10^{-3}$  Pa, plus de 90% de la substance est en phase gazeuse. A l'inverse, si  $P_s^\circ$  est inférieure à  $2,9 \cdot 10^{-5}$  Pa, plus de 90% de la molécule étudiée sont adsorbés sur les particules en suspension.

### IV.1.2 Le coefficient de partition

Yamasaki (Yamasaki et al. 1982) relie la partition à la quantité de particules dans l'atmosphère et propose une relation avec la température. Si on suppose que la répartition met en jeu essentiellement des phénomènes d'adsorption physique sur la phase particulaire, on peut utiliser un modèle de sorption linéaire de Langmuir qui relie le logarithme du coefficient de partage gaz/particules à l'inverse de la température selon l'équation suivante (Yamasaki et al. 1982) :

$$\log \frac{PAH_{xvap}}{PAH_{xpart} / TSP} = -\frac{a}{T} + b \quad (4.2)$$

Où  $T$  est la température en K ;  $a$  et  $b$  sont des constantes spécifiques du HAP étudié ;  $PAH_{xvap}$  et  $PAH_{xpart}$  sont respectivement les concentrations du HAP dans la phase gazeuse et la phase particulaire ( $ng.m^{-3}$ ), et  $TSP$  ( $\mu g.m^{-3}$ ) la concentration des particules dans l'atmosphère.

La relation proposée par Yamasaki sera reprise par de nombreux auteurs et abondamment utilisée sous la forme du coefficient  $K_p$  défini comme suit:

$$K_p = \frac{PAH_{xpart}}{PAH_{xvap} \times TSP} = \frac{P}{G \times TSP} \quad (4.3)$$

Où  $K_p$  ( $m^3.\mu g^{-1}$ ) est le coefficient de partition gaz-particules à l'équilibre,  $G$  ( $ng.m^{-3}$ ) et  $P$  ( $ng.m^{-3}$ ) sont respectivement les concentrations du HAP en phase gazeuse et particulaire et  $TSP$  ( $\mu g.m^{-3}$ ) est la concentration totale de particules en suspension.

Plusieurs études expérimentales ont été menées pour tester la dépendance de  $K_p$  vis à vis de la température (Cf. IV.2.4 tableau IV.1). Elles montrent que la dépendance linéaire entre  $\log K_p$  et  $1/T$  est plus ou moins respectée avec un coefficient de corrélation  $r$  variant fortement d'une espèce à l'autre. En effet, pour les HAP, les régressions linéaires ont des coefficients de détermination ( $r^2$ ) compris entre 0,082 pour le benzo(a)anthracène (Galarnau et al. 2006) à 0,9 pour le chrysène (Sitaras et al. 2004). Ces fortes variations laissent à penser que le modèle proposé par Yamasaki est encore insuffisant pour expliquer complètement la distribution gaz-particules des composés organiques dans l'atmosphère.

Dans ces deux premiers modèles, la répartition gaz-particules est influencé soit par  $T$  et  $TSP$  pour Yamasaki, soit par  $P^{\circ}_s$  et  $S_T$  pour Junge. Or,  $P^{\circ}_s$  dépend de  $T$ , et  $S_T$  est fortement lié à  $TSP$ . Les deux modèles sont donc très proches et il est possible de relier l'équation de Junge au coefficient de partition  $K_p$  en utilisant la relation qui relie la surface totale des particules en suspension ( $S_T$ ) à la masse totale de particules  $TSP$  et à la surface spécifique suivant l'équation :

$$S_T = S_o * (TSP) \quad (4.4)$$

Où  $S_o$  ( $m^2.mg^{-1}$ ) est la surface spécifique des particules. En remplaçant dans l'équation (4.1), l'expression de  $S_T$  et l'expression de ( $P$ ) suivant l'équation (4.3) ( $P = K_p \times G \times TSP$ ) on obtient :

$$\phi = \frac{P}{P+G} = \frac{K_p}{\frac{1}{[TSP]} + K_p} = \frac{cS_o / P_s^\circ}{\frac{1}{[TSP]} + cS_o / P_s^\circ} \quad (4.5)$$

D'où l'expression du  $K_p$  théorique à une température donnée :

$$K_p = \frac{cS_o}{P_s^\circ} \quad (4.6)$$

soit sous forme logarithmique :

$$\log K_p = -\log P_s^\circ + \log(cS_o) \quad (4.7)$$

Le coefficient de partage gaz-particules apparaît alors comme étant inversement proportionnel à la pression de vapeur saturante du composé à l'état pur, qui est elle-même fonction de la température.

Pour ces différentes expressions Foreman et Bidleman (1987) ont proposé de remplacer la pression de vapeur saturante du composé à l'état pur  $P_s^\circ$  par la pression de vapeur saturante du composé en surfusion notée  $P_L^\circ$ . En effet, solides aux températures ambiantes, les HAP sont dans l'environnement en très faibles concentrations et ils sont donc probablement trop dispersés pour former des réseaux cristallins. Leurs propriétés seront alors plus proches de l'état liquide et leurs pressions de vapeur saturante seront plus élevées. Ainsi, pour la suite de la discussion,  $P_L^\circ$  remplacera  $P_s^\circ$  dans les équations présentées précédemment et dans les suivantes.

### IV.1.3 L'adsorption

Dans l'objectif de relier les propositions de Junge et Yamasaki, Pankow (Pankow 1987) propose l'équation suivante pour expliquer la partition sous l'angle de l'adsorption :

$$Kp = \frac{N_s \times a_{isp} \times T \times e^{\frac{(Q_l - Q_v)}{RT}}}{1600 P_L^\circ} \quad (4.8)$$

avec  $N_s$  le nombre de sites sur la particule ( $\text{mole} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),  $a_{isp}$  la surface spécifique de la particule ( $\text{cm}^2 \cdot \mu\text{g}^{-1}$ ),  $Q_l$  et  $Q_v$  les enthalpies de désorption et de vaporisation ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) du HAP de la surface de l'aérosol,  $R$  la constante universelle des gaz parfaits ( $8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $T$  la température en Kelvin, et  $P_L^\circ$  (en torrs) la pression de vapeur saturante du composé pris à l'état de surfusion.

Cette relation présente l'avantage de proposer une partition ne dépendant pas seulement de T ou  $P^{\circ}_L$ , mais également des enthalpies de désorption et de vaporisation, ce qui permet de rendre compte de l'affinité des HAP avec la nature de la surface (minérale, organique). Elle permet également une description plus fine de la surface particulaire ( $a_{tsp}$ ).

#### IV.1.4 L'absorption

Les premières descriptions de la partition des COSV ne prenaient en compte que les phénomènes d'adsorption, ce qui peut être considéré comme réaliste pour des particules ayant peu de matière organique. Néanmoins pour certaines particules, un deuxième mécanisme de présence en phase particulaire est envisageable : l'absorption des composés organiques au sein d'une matrice organique dans la particule.

Pankow (Pankow 1994) propose l'équation suivante pour le cas où l'absorption serait le mécanisme responsable de la partition :

$$K_p = \frac{f_{om} \times 760 \times R \times T}{MW_{om} \times \gamma_{om} \times P^{\circ}_L \times 10^6} \quad (4.9)$$

avec  $f_{om}$  la fraction massique de la phase absorbante constituée de la matière organique particulaire,  $MW_{om}$  la masse molaire moyenne de la phase absorbante ( $\text{g.mol}^{-1}$ ),  $\gamma_{om}$  le coefficient d'activité du composé considéré dans la phase absorbante (sans unité).

Dans l'atmosphère, la partition est régie par les phénomènes d'adsorption et d'absorption ; Pankow rassemble les équations (4.8) et (4.9) pour exprimer  $K_p$  dans l'équation suivante :

$$K_p = \frac{1}{P^{\circ}_L} \left[ \frac{f_{om} \times 760 \times R \times T}{MW_{om} \times \gamma_{om} \times 10^6} + \frac{N_s \times a_{tsp} \times T \times e^{\frac{(Ql-Qv)}{RT}}}{1600} \right] \quad (4.10)$$

Ce qui donne sous la forme logarithmique :

$$\log K_p = -\log P^{\circ}_L + \log \left[ \frac{f_{om} \times 760 \times R \times T}{MW_{om} \times \gamma_{om} \times 10^6} + \frac{N_s \times a_{tsp} \times T \times e^{\frac{(Ql-Qv)}{RT}}}{1600} \right] \quad (4.11)$$

#### IV.1.5 Les autres modèles

La difficulté de ces différentes approches concerne l'estimation de  $P^{\circ}_L$  car cela nécessite des approximations qui engendrent des incertitudes voire des différences importantes selon les auteurs (Annexe IV.1). Pour cette raison, d'autres auteurs comme Finizio (Finizio et al. 1997) ont proposé l'utilisation d'un paramètre accessible expérimentalement,  $K_{OA}$ , qui est le coefficient de partage des HAP entre l'octanol (représentant la matière organique dans les aérosols) et l'air.  $K_{OA}$  peut être mesuré directement ou estimé avec le rapport  $K_{OW}/K_{AW}$  (où  $K_{OW}$  est le coefficient de partage octanol/eau et  $K_{AW}$  le coefficient de partage air-eau). L'équation proposée a été utilisée par Kaupp et al. (Kaupp et al. 1999) :

$$\log K_p = a + b \log K_{OA} \quad (4.12)$$

Harner et al. (Harner et al. 1998) remplacent  $P^{\circ}_L$  par  $K_{OA}$  et obtiennent l'expression suivante :

$$K_p = f_{om} \frac{MW_{oct} \times \gamma_{oct}}{MW_{om} \times \gamma_{om} \times 10^{12} \times \rho_{oct}} K_{OA} \quad (4.13)$$

Où  $\rho_{oct}$  est la densité de la matière organique et les  $\gamma$  sont les coefficients d'activité du HAP dans la matière organique ( $\gamma_{OM}$ ) et l'octanol ( $\gamma_{oct}$ ).

Cette dernière équation ne prend en compte que l'absorption. Or, pour Dachs et Eisenreich (Dachs et al. 2000) l'adsorption joue un rôle déterminant, notamment sur le carbone élémentaire (ou black carbon, BC). Ils élargissent alors cette expression de manière à prendre les deux phénomènes en considération, ici sous une forme proposée par Lohmann (Lohmann et al. 2004):

$$K_p = 10^{-12} \left[ f_{om} \frac{MW_{oct} \times \gamma_{oct}}{MW_{om} \times \gamma_{om} \times \rho_{oct}} K_{OA} + f_{BC} \frac{a_{atm-BC}}{a_{soot} \rho_{BC}} K_{soot-air} \right] \quad (4.14)$$

avec  $\rho_{BC}$  la densité en BC,  $f_{BC}$  la fraction massique de carbone élémentaire,  $K_{soot-air}$  le coefficient de partition entre les suies de diesel (prises comme modèle de black carbon) et l'air,  $a_{atm-BC}$  et  $a_{soot}$  les surfaces disponibles de BC atmosphérique et de suie diesel.

#### IV.1.6 Les limites de l'approche théorique

Ces nombreux modèles théoriques amènent quelques remarques :

Tout d'abord, sur les différents coefficients de partition entre phases. Par exemple pour Xiao et al. (2003), l'utilisation de  $K_{OA}$  par rapport à  $P^{\circ}_L$  n'est guère utile, car si  $K_{OA}$  a été introduit c'est en raison de la possibilité de pouvoir le déterminer directement. Or, dans les faits, il existe peu de composés pour lesquels cela a été réalisé. Dans la majorité des cas, les  $K_{OA}$

doivent donc également être estimés. Dès lors, compte tenu de sa forte corrélation avec  $P^{\circ}_L$  et des incertitudes sur sa valeur, l'utilisation de ce coefficient perd de son intérêt.

De la même façon, les paramètres correspondant aux caractéristiques des particules doivent être estimés car ils ne sont pas accessibles :  $N_s, a_{tsp}, f_{om}, \gamma_{om} \dots$

Ainsi malgré des modèles théoriques s'attachant à décrire de manière de plus en plus rigoureuse les aspects physico-chimiques de la partition, les valeurs de  $K_p$  restent entachées d'incertitudes importantes.

Dans ces conditions, l'étude expérimentale de la partition gaz-particules des COSV apparaît comme l'alternative aux estimations théoriques. C'est également le moyen indispensable pour les valider (ou les infirmer...).

#### IV.1.7 Les études expérimentales

De nombreux paramètres étant difficilement accessibles, ou pouvant seulement être estimés, des études de terrains ont été conduites de manière à s'affranchir de cette difficulté. Les études de partitions sont réalisées pour une famille de composés donnée (HAP, PCB, ...) afin d'avoir des propriétés suffisamment proches pour l'ensemble des composés étudiés. Pour étudier la partition gaz-particules des HAP dans l'atmosphère, on utilise généralement une équation issue de la dérivation des équations théoriques (4.7) ou (4.11) qui se présente sous la forme :

$$\log K_p = m_r \log P^{\circ}_L + b_r \tag{4.15}$$

Cette équation nous permet d'étudier la distribution gaz-particule des HAP en fonction de la pression de vapeur saturante des composés en surfusion ( $P^{\circ}_L$ ). Dans le cas où cette relation est appliquée à un seul échantillon, elle permet de se dégager des contraintes inhérentes aux différences de conditions atmosphériques entre deux prélèvements, en particulier des paramètres difficilement accessibles comme  $N_s, a_{tsp}, f_{om}, \dots$

Dans cette équation  $m_r$  et  $b_r$  sont des " constantes " empiriques qui englobent les différents aspects physiques du mécanisme de partition (adsorption ou absorption). Leurs valeurs sont sujettes à de nombreuses discussions.

Pankow (1991) suggère que la pente  $m_r$  est proche de -1, car, en théorie, cette pente peut être égale à -1 si les conditions suivantes sont vérifiées :

- Les phases gazeuse et particulaire sont à l'équilibre thermodynamique dans l'atmosphère,
- S'il y a absence d'artefact de prélèvement au cours de l'échantillonnage,



- S'il y a absence d'une fraction non échangeable de HAP particulaire,
- Une énergie de sorption équivalente pour tous les HAP.

Ces conditions n'étant jamais vérifiées expérimentalement, la valeur idéale de -1 ne peut être qu'approchée, néanmoins elle est très souvent prise comme valeur de référence.

Ceci a entraîné chez certains auteurs (Gustafson et al. 1997) la confusion que cette pente est forcément égale à -1. Ainsi, pour eux, une déviation par rapport à cette pente serait significative de non respect de conditions théoriques (c'est-à-dire : non équilibre des phases, artefact de prélèvement). Or, Goss (1997) explique que la pente peut facilement dévier de -1, même en l'absence d'artefact. En effet pour Goss (1997), il n'y a aucune raison pour que  $m_r$  soit égale à -1 : une pente qui dévie de l'unité peut simplement indiquer que le support de sorption diffère de façon importante du HAP liquide pur étudié au niveau des interactions moléculaires (Goss 1997).

D'autres relations sont également utilisées par des auteurs pour étudier la partition gaz-particules à partir de mesures de terrain. Comme la précédente, ces relations sont généralement des formulations simplifiées dérivées des théories présentées au début de ce chapitre. Ainsi, l'équation (4.2) basée sur les travaux de Yamasaki et al. (1982), est utilisée par de nombreux auteurs (Cf. IV.2.4 tableau IV.2) sous la forme suivante :

$$\log K_p = \frac{a}{T} + b$$

Où le coefficient de partition  $K_p$  n'est que fonction de la température.

La relation utilisant  $K_{OA}$   $\log K_p = a + b \log K_{OA}$  est parfois utilisée (Finizio et al. 1997; Kaupp et al. 1999), où  $K_p$  est fonction de  $K_{OA}$ , sans réelle amélioration cependant par rapport à  $P^{\circ}_L$  (Lohmann et al. 2000; Yan et al. 2005).

Bien que sur un plan théorique les modèles physiques permettent de décrire la partition des COSV de manière précise, leur utilisation pratique se heurte à la difficulté de mesure de nombreux paramètres décrivant les propriétés physico-chimiques des aérosols et des COSV. Dans ces conditions, il n'est actuellement pas envisageable de tenter de valider les expressions les plus complexes (de 4.8 à 4.11, 4.13, 4.14). Dans la réalité des études de terrain, ce sont toujours les premiers modèles simplifiés, basés sur un nombre limité de paramètres facilement mesurables (T) ou estimables ( $P^{\circ}_L$ ), qui continuent à être utilisés.

#### IV.1.8 Les facteurs environnementaux

Face aux difficultés d'adaptation des équations théoriques aux réalités de terrain, la stratégie la plus communément admise pour cerner les processus gouvernant la partition gaz-particules, consiste à étudier l'influence des facteurs environnementaux sur la partition. Ce type de démarche prévaut lorsque les résultats expérimentaux de partition sont confrontés aux expressions simplifiées présentées plus haut (4.15), (4.2), (4.12). Les paramètres les plus couramment étudiés et dont l'influence sur la partition est reconnue (ou fortement suspectée) sont : la température, l'humidité relative et les caractéristiques physico-chimiques des particules d'aérosol.

La température : L'influence de la température est la plus évidente. Plus celle-ci est élevée, plus un COSV aura tendance à être présent en phase gazeuse (Yamasaki et al. 1982). En effet, les valeurs de  $P^{\circ}_L$  sont largement dépendantes de la température (Allen 1997; Offenberg et al. 1999; Paasivirta et al. 1999).

#### L'humidité relative :

Certains auteurs ont supposé que l'humidité pouvait jouer un rôle sur la partition des COSV entre les deux phases atmosphériques (Lane et al. 1992; Pankow 1993). Leur raisonnement est le suivant : si l'humidité relative est élevée, les particules en suspension peuvent se recouvrir d'un film d'eau ou même devenir des aérosols déliquescents. Dans cette phase aqueuse, des composés organiques peuvent se solubiliser. Il est alors fort probable que les propriétés hydrophiles ou hydrophobes des molécules semi-volatiles gouverneront leur comportement vis-à-vis d'une particule.

En fait, les travaux réalisés sur les HAP par Lane et al. (1992) semblent indiquer que l'humidité relative a un effet négligeable sur la répartition de ces molécules pour des valeurs d'humidité relative comprises entre 40 et 90 %. Plus récemment Jang et al. (1998) a confirmé ces résultats en montrant que l'influence de l'humidité relative est faible pour des aérosols peu polaires comme les particules diesels. Ce phénomène s'explique par la faible capacité de ce type d'aérosol à condenser de la vapeur d'eau.

Par opposition, il semble que la partition gaz-particules des COSV sur les aérosols polaires et semi-polaires soit influencée de manière significative par l'humidité. Ainsi Goss et al. (1996) étudient de manière systématique l'influence de l'adsorbant, de l'adsorbé, de la température et de l'humidité relative sur l'adsorption de COV. L'adsorption a été étudiée sur des particules minérales. Le coefficient d'adsorption va diminuer rapidement avec l'augmentation de l'humidité relative. Cette diminution est plus rapide lorsque la surface

particulaire est partiellement couverte de molécule d'eau (HR < 30%) que lorsqu'elle est entièrement recouverte (HR >30%).

#### Les propriétés physico-chimiques de l'aérosol :

La nature physico-chimique des aérosols (nombre de sites « disponibles » pour l'adsorption, surface de l'aérosol, nature chimique de la couche de surface, hygroscopicité...) pourra influencer grandement sur la quantité de composés semi-volatils qui se retrouvera en phase particulaire (on notera que l'on retrouve ici les différents paramètres auxquels faisaient appel les théories de la partition  $N_s$ ,  $a_{tsp}$ ,  $f_{om}$ ,  $\gamma_{oct}$  ...). Ces caractéristiques physico-chimiques d'une particule (taille, surface, densité, présence ou non de matière organique, d'eau...) vont déterminer les mécanismes, adsorption ou absorption, se produisant entre la particules et les HAP. Elles dépendront fortement de son origine, de son histoire, de son âge : conditions météorologiques rencontrées (insolation, température, humidité...), environnement chimique au sein de la masse d'air (densité de polluants, nature chimique de ces polluants...). Si les propriétés, en particulier d'état de surface des aérosols, sont déterminantes pour comprendre les processus de partition gaz-particules d'un COSV, elles sont malheureusement difficilement accessibles, et donc couramment grossièrement estimées.

Ce problème demeure à l'heure actuelle l'un des aspects les plus limitants pour les études de partition.

Finalement, à ce stade de la présentation des différentes approches de l'étude de la partition gaz-particules des COSV, il peut être important de rappeler que, pour être vérifiable expérimentalement, les différentes théories de la partition se basent sur une série d'hypothèses (Pankow et al. 1991) :

- Les phases gazeuses et particulaire sont à l'équilibre thermodynamique dans l'atmosphère
- L'absence d'artefact de prélèvement au cours de l'échantillonnage
- Absence d'une fraction particulaire non échangeable : toute molécule organique semi-volatile "piégée" au sein de la matrice interne d'une particule (par exemple, lors de la formation de cette particule au cours de processus de combustion, ou dans l'hypothèse d'un modèle "multicouches" de l'état de surface d'une particule) ne sera pas disponible vis-à-vis des échanges avec la phase gazeuse. Sa prise en compte lors de l'étape de mesure de la fraction particulaire entraînerait inévitablement une déviation par rapport à la fraction calculée théorique en équilibre avec la phase gazeuse.

Sur la base de ces hypothèses, généralement prises en compte dans la littérature, nous allons, dans la partie suivante, aborder l'étude de la partition expérimentale des HAP à partir des données obtenues à l'aide du système dénudeur/filtre-XAD-2 utilisé au cours des différentes campagnes de terrain décrites au chapitre précédent (Cf. paragraphe III.1). Si ces hypothèses simplificatrices sont une base indispensable pour pouvoir exploiter le jeu de données (dans le cas contraire, trop de paramètres indéterminés ou inconnus interdiraient toute discussion), nous tâcherons toutefois de garder ces limitations en tête afin de recadrer ou relativiser les discussions de nos résultats.

## **IV.2 ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PARTITION GAZ/PARTICULES DES HAP A PARTIR DES DONNEES DE TERRAIN OBTENUES AVEC LE PRELEVEUR DENUDEUR**

Dans cette partie, nous nous proposons de porter un regard nouveau sur les aspects expérimentaux de l'étude de la partition gaz-particules des COSV appliquée au cas des HAP. En effet, la plupart des études de partition discutées dans la littérature sont réalisées à partir de mesures effectuées au moyen de préleveurs conventionnels. Nous allons ici utiliser les mesures effectuées avec le dispositif utilisant un tube dénudeur pour collecter les composés gazeux avant la collecte de la phase particulaire, ce qui présente l'avantage de limiter les artéfacts de prélèvement. Pour la description du système utilisé et de ses avantages ainsi que pour les précisions relatives aux campagnes de prélèvement, on se reportera aux paragraphes I.2, III.1 et III.2. Enfin, nos résultats de partition obtenus avec le système dénudeur seront comparés avec la partition obtenue à partir des mesures réalisées pas l'INERIS à l'aide d'un préleveur conventionnel à grand débit (DA80-Megatec ; filtre en quartz et mousse polyuréthane ; Cf. paragraphe III.1) au cours des mêmes campagnes : POVA 2003, Marseille 2004 et Chamonix 2005.

### **IV.2.1 Présentation des résultats bruts**

La principale difficulté à laquelle nous allons être confrontée concerne la disponibilité des données. En effet, pour étudier la partition gaz-particules, il est nécessaire de disposer simultanément des concentrations dans les phases gazeuse et particulaire. Or, en raison des faibles débits de prélèvement imposés par le tube dénudeur (de 1,7 à 3,5 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, Cf. chapitres II et III), les limites de quantification, dans au moins une des phases, n'ont souvent pas été atteintes. Les faibles débits de prélèvement auraient pu être compensés par des prélèvements longs. Toutefois cette solution n'a pas été retenue car les paramètres environnementaux susceptibles d'influencer la partition sont rarement stables sur de longues durées. De plus, un phénomène d'élution des composés piégés entraîne peu à peu ces derniers vers la sortie du tube ce qui conduit à un phénomène de perçage. On touche vraisemblablement ici à une des limitations majeures de notre système de prélèvement pour les applications en atmosphère réelle peu polluée.

Dans ce contexte, il est important d'avoir une vue d'ensemble des données disponibles afin de ne pas tirer de conclusions erronées induites par des biais dans le prélèvement :

- Dans la figure IV.1, les HAP sont rangés par ordre de masse croissante, du naphthalène à l'indéno(123-cd)pyrène. Pour chaque composé, nous avons reporté en

ordonnée le taux de quantification dans chacune des phases. Sur notre jeu de données constitué de 86 prélèvements, on note d'abord une forte relation entre la masse moléculaire (ou la pression de vapeur saturante) des HAP et la présence de ceux-ci dans les phases gazeuse et particulaire. On remarque également, qu'en moyenne, le taux de quantification est meilleur dans la phase particulaire que dans la phase gazeuse. De ce fait la quantification simultanée dans les deux phases des HAP semi-volatils est souvent limitée par la mesure de la phase gazeuse.

- Les HAP légers et semi-volatils sont les mieux mesurés, ils sont quantifiés simultanément dans les deux phases dans 30 à 41 % des prélèvements (du naphthalène au benzo(b)fluoranthène), à l'exception du phénanthrène mal quantifié (seulement 8%), en raison de fortes contaminations des blancs.

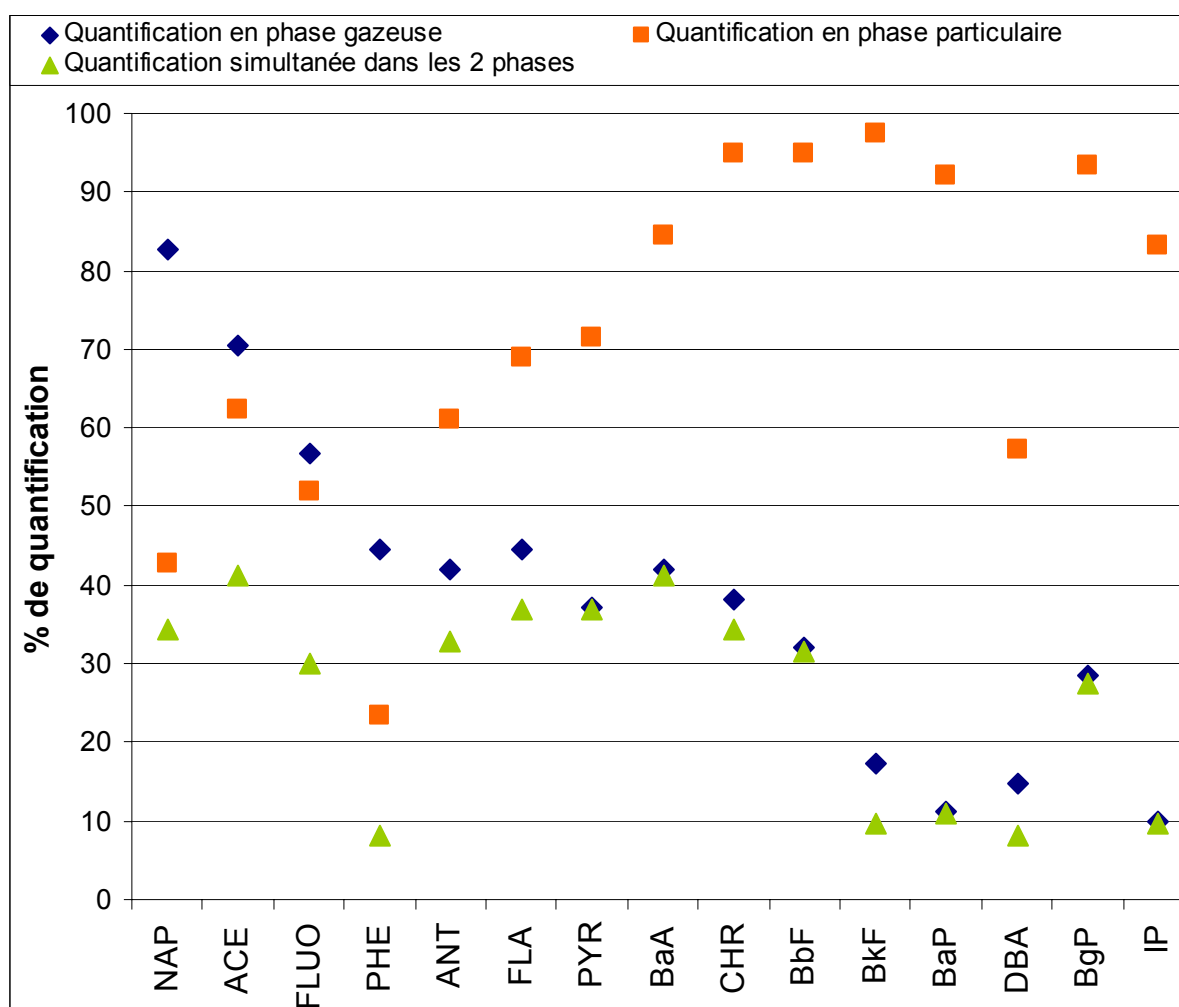


Figure IV.1 : Nombre de quantifications en % du nombre total de prélèvements pour chaque HAP, respectivement dans la phase gazeuse (losanges bleus), dans la phase particulaire (carrés rouges) et simultanément dans les deux phases (triangles verts) ; l'absence d'une donnée signifie une valeur sous la limite de quantification (Cf. paragraphe III.1.3). Avec naphthalène (NAP), acénaphthène (ACE), fluorène (FLUO), phénanthrène (PHE), anthracène (ANT), fluoranthène (FLA), pyrène (PYR), benzo(a)anthracène (BaA), chrysène (CHR), benzo(b)fluoranthène (BbF), benzo(k)fluoranthène (BkF), benzo(a)pyrène (BaP), dibenzo(ah)anthracène (DBA), benzo(ghi)pérylène (BgP), indéno(1,2,3-cd)pyrène (IP).

- Les HAP les plus lourds ne sont pas souvent quantifiés dans les deux phases (environ 10% des prélèvements, sauf pour le benzo(ghi)pérylène : 28%) en raison de leur faible taux de quantification dans la phase gazeuse.
- L'étude du jeu de données met également en évidence une grande variation du nombre de mesures obtenues lors des différentes campagnes de terrain (tableau IV.1). Cette variation est la conséquence du nombre de prélèvements très variables selon les campagnes, mais surtout de la variabilité des pourcentages d'échantillons dépassant la limite de quantification. Les fluctuations des taux de quantification sont essentiellement induites par les concentrations de HAP dans l'atmosphère et par la propreté des blancs :
  - De ce fait les campagnes de terrain en saison hivernale (POVA hiver et Chamonix 2005) représentent 76% des points disponibles (c'est-à-dire des points pour lesquels on dispose de mesures dans les deux phases).
  - La campagne POVA estivale représente seulement 10% des points alors que cette campagne regroupe 25% des prélèvements. Ce faible taux de quantification est la conséquence directe des faibles concentrations atmosphériques de HAP.

Ces remarques incitent à la prudence quant aux comparaisons entre campagnes car la surreprésentation de certaines d'entre elles pourrait conduire à des interprétations erronées. Pour notre étude de partition, la sous représentation des données estivales est dommageable puisque la diversité des campagnes avait été pensée de manière à couvrir la plus large gamme possible de conditions environnementales.

D'autre part, pour les HAP les plus lourds, la faible quantité de mesures disponibles simultanément dans les deux phases (environ 10%) nécessite de s'interroger sur leur représentativité et donc leur utilisation. En effet, l'absence de données en phase gazeuse pour ces composés dans 90% des prélèvements peut avoir plusieurs significations : soit tout le composé est effectivement à 100% dans la phase particulaire, soit une partie, malheureusement non quantifiée, se trouve en réalité en phase gazeuse. Il est dès lors délicat d'utiliser ces composés pour étudier les paramètres influençant la partition gaz-particules : d'une part, nous n'avons aucun moyen d'affirmer que 100% des composés sont en phase particulaire, d'autre part, quel crédit pouvons nous donner aux quelques échantillons pour lesquels une mesure en phase gazeuse existe, sont-ils vraiment représentatifs?

	Toutes les campagnes			Chamonix hiver 03			Orelle hiver 03			Orelle été 03			Chamonix été 03			Marseille 04			Chamonix hiver 05		
	GAZ	PART	G et P	GAZ	PART	G et P	GAZ	PART	G et P	GAZ	PART	G et P	GAZ	PART	G et P	GAZ	PART	G et P	GAZ	PART	G et P
NAP	67	33	25	16	13	9	15	7	6	10	4	2	9	7	7	5	2	1	12	0	0
ACE	57	48	30	14	18	11	15	15	12	6	4	0	5	7	5	5	2	2	12	2	0
FLUO	46	40	22	14	17	11	14	12	9	2	1	1	0	6	0	5	1	1	11	3	0
PHE	36	18	6	7	5	1	10	2	2	1	0	0	1	8	1	5	2	2	12	1	0
ANT	34	47	24	11	20	11	10	11	6	0	0	0	2	8	2	5	2	2	6	6	3
FLA	36	53	27	7	20	7	11	12	8	0	1	0	2	8	1	4	2	2	12	10	9
PYR	30	55	27	7	20	7	11	15	10	0	0	0	1	7	1	0	2	0	11	11	9
BaA	34	65	30	9	20	8	10	18	9	2	3	0	1	8	2	5	5	5	7	11	6
CHR	31	73	25	6	20	5	6	18	5	2	12	2	4	7	1	5	5	5	8	11	7
BbF	26	73	23	4	20	2	3	18	4	3	11	3	1	9	1	4	5	4	11	10	9
BkF	14	75	7	4	20	0	3	18	2	2	12	2	1	9	0	3	5	3	1	11	0
BaP	9	71	8	2	20	2	2	17	2	0	10	0	0	8	0	0	5	0	5	11	4
DBA	12	44	6	7	20	4	2	15	2	0	2	0	0	4	0	0	3	0	3	0	0
BgP	23	72	20	5	20	4	5	18	5	0	10	0	0	8	0	2	5	2	11	11	9
IP	8	64	7	2	20	1	4	18	4	0	8	0	0	5	0	2	5	2	0	8	0

nombre de prélèvement en % des prélèvements totaux	81	77	73	22	22	22	18	18	18	10	12	9	14	9	9	5	5	5	12	11	10
				27	29	30	22	23	25	12	16	12	17	12	12	6	6	7	15	14	14

% de quantification (nombre de point quantifié sur le nombre de prélèvement)

NAP	83	43	34	73	59	41	83	39	33	100	33	22	64	78	78	100	40	20	100	0	0
ACE	70	62	41	64	82	50	83	83	67	60	33	0	36	78	56	100	40	40	100	18	0
FLUO	57	52	30	64	77	50	78	67	50	20	8	11	0	67	0	100	20	20	92	27	0
PHE	44	23	8	32	23	5	56	11	11	10	0	0	7	89	11	100	40	40	100	9	0
ANT	42	61	33	50	91	50	56	61	33	0	0	0	14	89	22	100	40	40	50	55	30
FLA	44	69	37	32	91	32	61	67	44	0	8	0	14	89	11	80	40	40	100	91	90
PYR	37	71	37	32	91	32	61	83	56	0	0	0	7	78	11	0	40	0	92	100	90
BaA	42	84	41	41	91	36	56	100	50	20	25	0	7	89	22	100	100	100	58	100	60
CHR	38	95	34	27	91	23	33	100	28	20	100	22	29	78	11	100	100	100	67	100	70
BbF	32	95	32	18	91	9	17	100	22	30	92	33	7	100	11	80	100	80	92	91	90
BkF	17	97	10	18	91	0	17	100	11	20	100	22	7	100	0	60	100	60	8	100	0
BaP	11	92	11	9	91	9	11	94	11	0	83	0	0	89	0	0	100	0	42	100	40
DBA	15	57	8	32	91	18	11	83	11	0	17	0	0	44	0	0	60	0	25	0	0
BgP	28	94	27	23	91	18	28	100	28	0	83	0	0	89	0	40	100	40	92	100	90
IP	10	83	10	9	91	5	22	100	22	0	67	0	0	56	0	40	100	40	0	73	0

Importance relative de chaque campagne en % (nbre de points de la campagne sur le nombre de point total)

NAP				24	39	36	22	21	24	15	12	8	13	21	28	7	6	4	18	0	0
ACE				25	38	37	26	31	40	11	8	0	9	15	17	9	4	7	21	4	0
FLUO				30	43	50	30	30	41	4	3	5	0	15	0	11	3	5	24	8	0
PHE				19	28	17	28	11	33	3	0	0	3	44	17	14	11	33	33	6	0
ANT				32	43	46	29	23	25	0	0	0	6	17	8	15	4	8	18	13	13
FLA				19	38	26	31	23	30	0	2	0	6	15	4	11	4	7	33	19	33
PYR				23	36	26	37	27	37	0	0	0	3	13	4	0	4	0	37	20	33
BaA				26	31	27	29	28	30	6	5	0	3	12	7	15	8	17	21	17	20
CHR				19	27	20	19	25	20	6	16	8	13	10	4	16	7	20	26	15	28
BbF				15	27	9	12	25	17	12	15	13	4	12	4	15	7	17	42	14	39
BkF				29	27	0	21	24	29	14	16	29	7	12	0	21	7	43	7	15	0
BaP				22	28	25	22	24	25	0	14	0	0	11	0	0	7	0	56	15	50
DBA				58	45	67	17	34	33	0	5	0	0	9	0	0	7	0	25	0	0
BgP				22	28	20	22	25	25	0	14	0	0	11	0	9	7	10	48	15	45
IP				25	31	14	50	28	57	0	13	0	0	8	0	25	8	29	0	13	0

Tableau IV.1 : Nombre de données disponibles sur l'ensemble des campagnes de terrain ; Avec GAZ, phase gazeuse ; PART, phase particulaire ; G+P, phase gazeuse et particulaire ; naphtalène (NAP), acénaphène (ACE), fluorène (FLUO), phénanthrène (PHE), anthracène (ANT), fluoranthène (FLA), pyrène (PYR), benzo(a)anthracène (BaA), chrysène (CHR), benzo(b)fluoranthène (BbF), benzo(k)fluoranthène (BkF), benzo(a)pyrène (BaP), dibenzo(ah)anthracène (DBA), benzo(ghi)pérylène (BgP), indéno(1,2,3-cd)pyrène (IP).



#### IV.2.2 Comparaison avec la théorie de Junge : $\phi = f(P^{\circ}_L)$

Comme première approche nous comparerons nos résultats avec l'équation proposée par Junge et représentant la fraction de composé adsorbé sur les particules. L'équation de Junge s'écrit ainsi :

$$\phi = \frac{(P)}{(P)+(G)} = \frac{cS_T}{P^{\circ}_L + cS_T} \quad (4.1)$$

Où  $\phi$  représente la fraction de composé adsorbé sur les particules,  $P^{\circ}_L$  (Pa) la pression de vapeur saturante du composé en surfusion,  $S_T$  ( $m^2.m^{-3}$ ) la surface des particules et  $c$  (Pa.m) une constante qui dépend de la chaleur de condensation et du poids moléculaire du composé considéré.

Junge propose une valeur de  $c$  fixée à 1,7 Pa.m pour tous les HAP. La surface des particules ( $S_T$ ) est une donnée difficilement accessible. Pour cette étude elle sera estimée et non pas calculée. Classiquement les surfaces de particules varient entre  $4,2.10^{-5} m^2.m^{-3}$  (bruit de fond atmosphérique) et  $1,1.10^{-3} m^2.m^{-3}$  (atmosphère urbaine) (Whitby 1978; van Pul et al. 1998). Sur la base de ces valeurs, le calcul théorique de  $cS_T / (P^{\circ}_L + cS_T)$  nous permet de tracer l'allure de l'évolution, en fonction de  $P^{\circ}_L$ , de la partition  $\phi$  calculée avec le modèle de Junge (courbes noir et grise en trait plein sur la figure IV.2 représentent les  $\phi$  pour les valeurs minimum et maximum de  $S_T$ ).

Sur cette figure, nous avons également reporté, pour chaque composé, et pour chaque prélèvement pour lesquels nous avons des données, la valeur de  $\phi$  calculée par  $(P)/((P)+(G))$  en fonction du logarithme de la pression de vapeur du composé en surfusion ( $P^{\circ}_L$ ) à la température du prélèvement. Pour ce travail, les pressions de vapeur ont été calculées à partir de la table proposée par Offenberg et Baker (1999) sur la base d'une méthode chromatographique. Différentes évaluations des  $P^{\circ}_L$  sont présentées dans l'annexe IV.1.

La relation de Junge permet de décrire l'allure générale de la partition. Nous constatons, pour les HAP les plus légers (du naphthalène à l'anthracène), que de nombreux points sont situés au dessus de la courbe théorique. Cela signifie que la fraction de ces HAP présents dans la phase particulaire est plus importante que celle prévue par Junge. Cette constatation reste vérifiée (pour le naphthalène et l'acénaphthène) même si, pour le calcul de la courbe théorique, nous considérons une surface de particules dix fois supérieure à celle classiquement admise pour les atmosphères urbaines (soit  $1,1.10^{-2} m^2.m^{-3}$  au lieu de  $1,1.10^{-3} m^2.m^{-3}$ , courbe en pointillés). La présence de HAP légers dans la phase particulaire est donc largement sous-estimée par la relation de Junge dans nos conditions de terrain. A l'opposé

les HAP les plus lourds sont d'avantage présents dans la phase gazeuse que ne le prévoit la théorie.

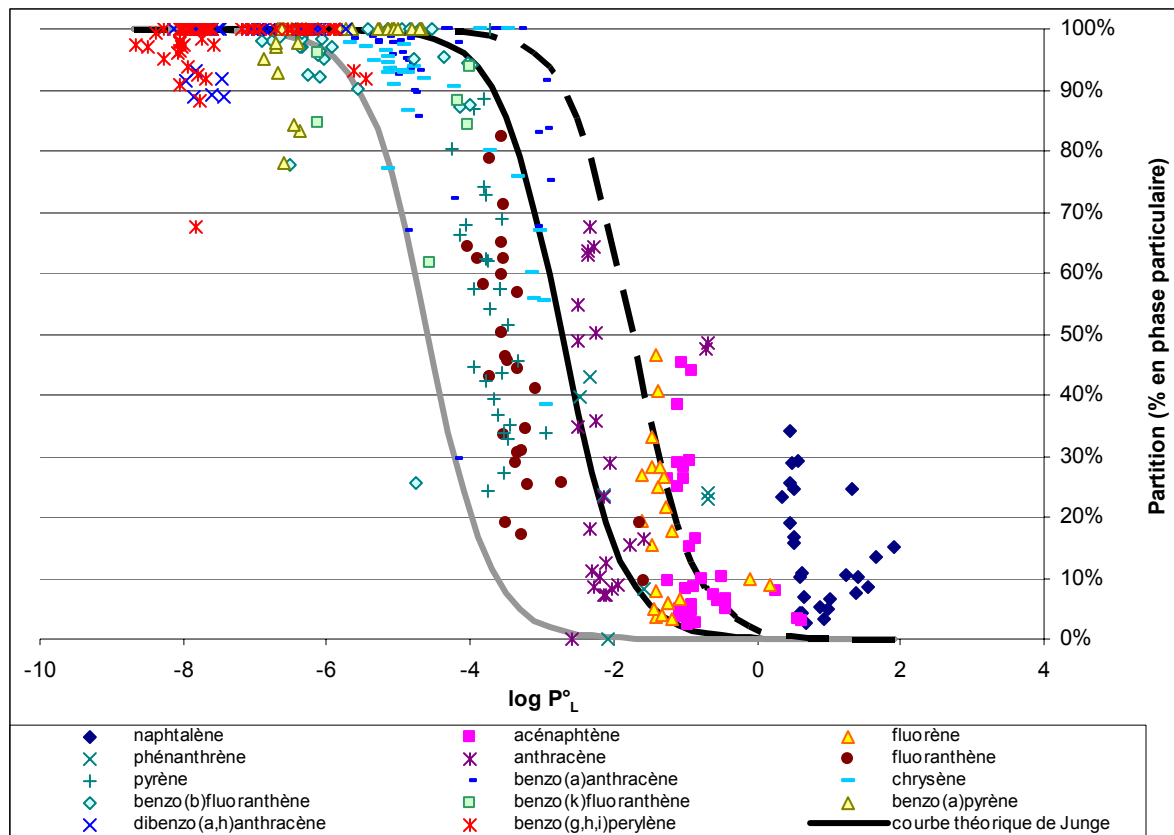


Figure IV.2 : Partition gaz-particule expérimentale (quantité en phase particulaire / quantité totale), composé par composé, en fonction de la pression de vapeur saturante du composé en surfusion  $P^{\circ}_L$  estimée selon Offenberg et Baker (1999). Les courbes correspondent à la partition théorique calculée selon le modèle de Junge (1977) pour différentes surfaces de particules :  $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  (trait gris),  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  (trait noir) et  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  (trait pointillé noir).

#### IV.2.3 Discussion de la partition en fonction des classes de HAP : première approche de la théorie de Pankow : $\log K_p = f(\log P^{\circ}_L)$

On a vu précédemment (paragraphe IV.1.3. et IV.1.4.) qu'en élargissant l'approche théorique et en modifiant la relation de Junge, (Pankow 1987) a proposé une relation où  $\log K_p$  est fonction de  $\log P^{\circ}_L$  (4.11). Selon la théorie de Pankow la pente de la droite est de -1. Une relation linéaire similaire (4.7) a également été obtenue en introduisant l'expression de  $K_p$  dans la relation de Junge :  $\log K_p = -\log P^{\circ}_L + \log(cS_0)$  (où  $P^{\circ}_s$  a été remplacé par  $P^{\circ}_L$ , Cf. paragraphe IV.1.2).

Sur cette base, deux séries de points ont été reportées sur la figure IV.3 :

- En noir, la valeur de  $\log K_p$ , calculée à partir de la formule ci-dessus, a été tracée en fonction de  $\log P^{\circ}_L$ . Pour ce calcul, la valeur de  $c = 1,7 \text{ Pa} \cdot \text{m}$  proposée par Pankow (1987) a été utilisée,  $S_0$  étant calculée à partir de la relation (4.4) ( $S_T = S_0 \cdot (\text{TSP})$ ) où  $S_T = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  (Cf. paragraphe IV.1.1.) et (TSP) est la valeur

moyenne des PM10 mesurée au cours de chaque prélèvement (données de l'"Air de l'Ain et des Pays de Savoie" et d'"Airmaraix" respectivement pour les campagnes dans les vallées alpines et à Marseille). La valeur de  $P^{\circ}_L$  de chaque composé a été calculée en fonction de la température moyenne mesurée pendant le prélèvement. Cette première série de donnée calculée sur la base d'une formulation théorique illustre la dépendance linéaire de  $\log K_p$  en fonction de  $\log P^{\circ}_L$ , avec une pente de -1. L'ordonnée à l'origine (et donc la "position" de la droite) sera sensible à la surface de particules disponible utilisée dans le calcul,  $S_T$ .

- La seconde série de données représente la partition expérimentale observée lors des campagnes de terrain, chaque symbole représentant un HAP.  $K_p$  a ici été calculé à partir des données expérimentales selon la relation (4.3)

$$K_p = \frac{[P]}{[G] \times [TSP]} ; P^{\circ}_L \text{ est la même valeur, ajustée en fonction de la température,}$$

que dans le cas précédent.

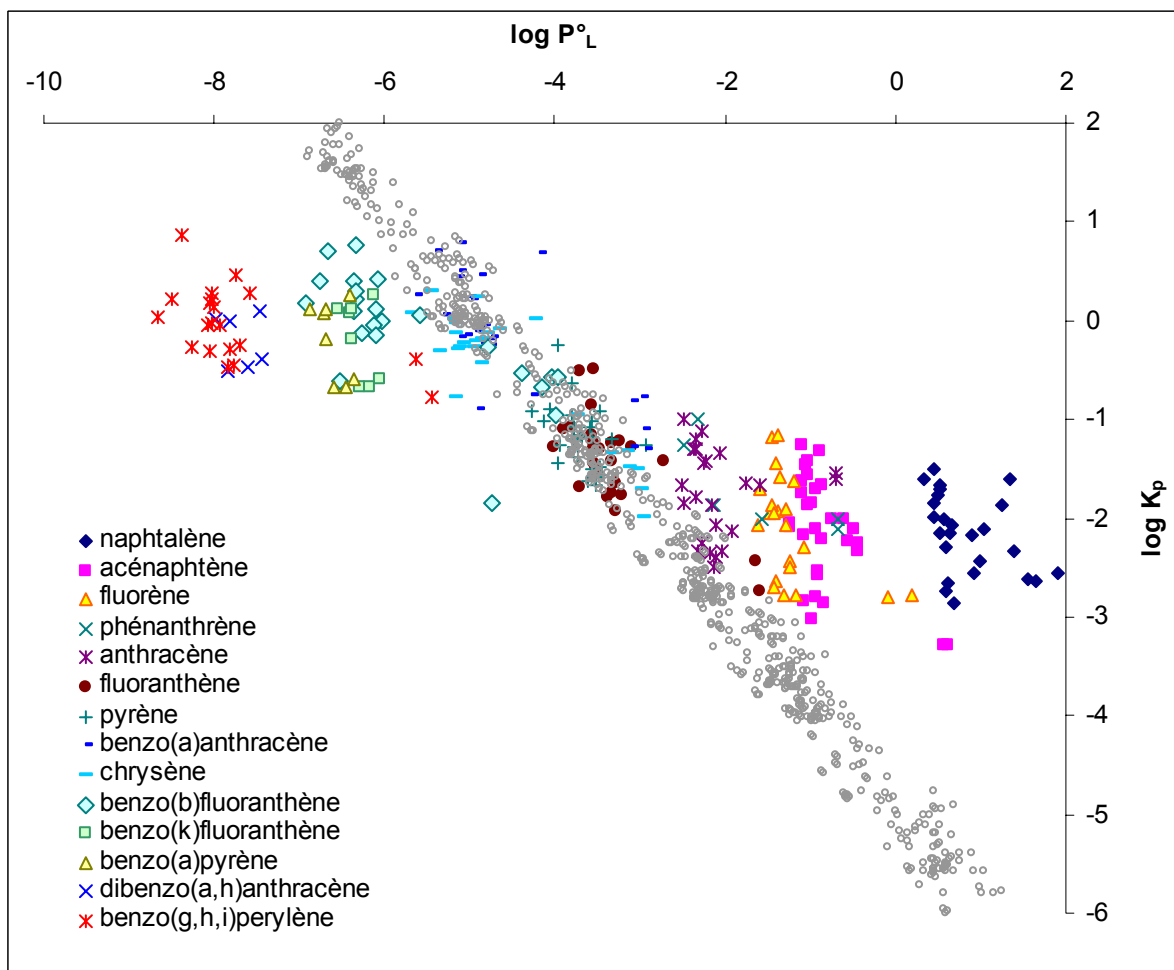


Figure IV.3 :  $\log K_p$  en fonction de  $\log P^{\circ}_L$  pour les différents HAP. Les droites correspondent aux régressions linéaires des valeurs théoriques calculées pour différentes surfaces de particules et aux températures extrêmes rencontrés sur le terrain:  $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  et température maximum (trait gris),  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  et température minimum (trait noir). Les points gris correspondent aux valeurs théoriques où  $S_T = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  avec la gamme complète des températures rencontrées sur le terrain.

Plusieurs observations se dégagent de cette figure :

- Les HAP lourds (benzo(ghi)pérylène, dibenzo(ah)anthracène, benzo(a)pyrène, – à gauche sur la figure) sont situés au dessous de la courbe théorique : cela peut signifier, soit l'inaptitude de ce modèle linéaire à représenter la partition gaz-particules des composés majoritairement présents en phase condensée, soit une sous estimation de la phase particulaire ou une surestimation de la phase gazeuse par les mesures.
- Les HAP légers (naphtalène, acénaphène, fluorène, anthracène - à droite sur la figure) sont situés au dessus de la courbe théorique. Ceci peut à nouveau traduire une faiblesse de la théorie ou un problème lié à la mesure : surestimation de leur phase particulaire ou une sous estimation de la phase gazeuse.
- Les HAP semi-volatils (fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène) sont ceux pour lesquels l'accord entre les points théoriques et expérimentaux est le meilleur. Sur la figure, ces derniers sont placés entre les courbes théoriques utilisant le  $S_T$  maximum et minimum. Il semble donc que pour cette gamme intermédiaire de composés (finalement, ceux dont les distributions entre phases sont les plus susceptibles de varier), le modèle décrivant une dépendance de  $\log K_p$  linéaire en fonction de  $\log P^{\circ}_L$  soit satisfaisant.

Pour compléter ces discussions, considérons la dépendance de  $\log K_p$  en fonction de  $\log P^{\circ}_L$  observée à partir des mesures de la ligne du tube dénudeur et du préleveur conventionnel (Figure IV.4).

Cette figure met en évidence différents types de comportement en fonction de la volatilité des HAP.

Pour les HAP les plus lourds (benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, dibenzo(ah)anthracène, benzo(ghi)pérylène et indéno(1,2,3-cd)pyrène), le désaccord, entre les résultats expérimentaux et la théorie observé à partir de la base de données du préleveur dénudeur, se retrouve avec le jeu de données issu de la ligne conventionnelle. Cette observation tend à montrer que, pour les HAP lourds, la phase particulaire est correctement piégée par les deux dispositifs. Il n'y aurait donc pas de phénomènes de diffusion des plus fines particules jusqu'aux parois du tube dénudeur. Ceci n'est pas à proprement parler une surprise puisque d'après les travaux de Temime (Temime-Roussel 2002; Temime-Roussel et al. 2004), avec un débit de  $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , moins de 5 % des particules de taille supérieur à  $0,04 \mu\text{m}$  sont piégées par le tube. Notons que l'artéfact chimique discuté au chapitre précédent pour la phase particulaire, essentiellement sensible pour le benzo(a)pyrène, n'est pas perceptible ici puisque ce composé n'a pas été détecté en phase gazeuse sur la ligne conventionnelle. Le  $K_p$  n'était donc pas calculable et il n'apparaît pas sur la figure IV.4.

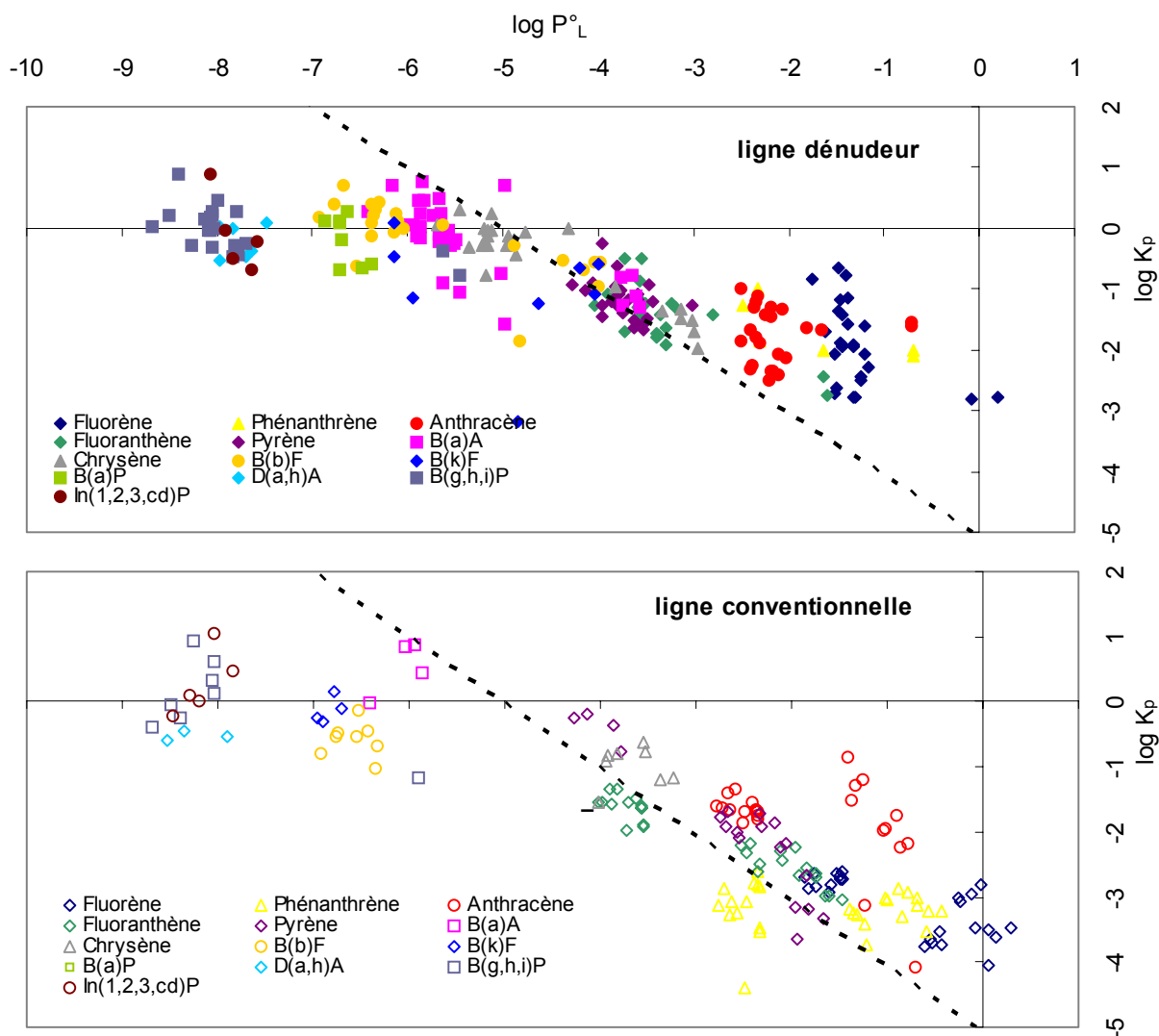


Figure IV.4 :  $\log K_p$  en fonction de  $\log P^\circ_L$  HAP par HAP pour les mesures réalisées avec la ligne dénudeur (en haut) et avec la ligne conventionnelle (en bas). La droite correspond à la régression linéaire des valeurs théoriques calculées pour une surface de particules de  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ .

Pour les HAP les plus légers ( $P^\circ_L > 10^{-3}$  : Anthracène, Phénanthrène, Fluorène), une différence significative apparaît entre les mesures effectuées avec la ligne du tube dénudeur et avec la ligne conventionnelle. En effet, l'écart par rapport à la droite théorique, observé pour la ligne dénudeur, est moins prononcé avec les données de la ligne conventionnelle (Cf. Figure IV.4). Concrètement, cela signifie que plus de HAP légers sont retrouvés en phase particulaire avec la ligne du préleveur dénudeur qu'avec la ligne conventionnelle. Avant de chercher des explications à ce phénomène, il faut noter que les deux jeux de données ne sont pas directement comparables puisque les points présentés sur les deux courbes (dénudeur et conventionnel) ne correspondent pas toujours aux mêmes prélèvements. En effet, si les deux collecteurs ont bien été mis en œuvre simultanément, seuls les prélèvements disposant de données pour les phases gazeuse et particulaire sont présentés. Or, avec le tube dénudeur, les débits de prélèvement étant plus faibles, les limites de détection sont également plus faibles. Pour de nombreux prélèvements les

concentrations de HAP ont été considérées comme nulles (inférieures à la limite de détection avec le tube dénudeur alors que des valeurs étaient disponibles pour le préleveur conventionnel. A titre d'exemple nous citerons le cas du phénanthrène qui n'est représenté que par 4 points dans le jeu de données du dénudeur mais par environ 30 points avec le préleveur conventionnel. Les 4 points du dénudeur sont donc des points atypiques de par leurs fortes concentrations en phase particulaire. Il ne faut donc sans doute pas leur accorder une importance. En dépit de cette remarque, deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer les différences entre les deux types de préleveur :

- Un perçage de la ligne dénudeur entraînerait une surestimation de la phase particulaire. D'après les travaux de Temime (Temime-Roussel 2002; Temime-Roussel et al. 2004), les débits élevés (entre 3 et 3,5 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>) utilisés lors des campagnes hivernales (Cf. tableau III.1) permettent d'envisager un perçage. Toutefois, aucune corrélation n'a pu être établie entre la diminution des rapports G/P et les quantités totales de HAP piégés sur la ligne dénudeur. Il semble donc que le phénomène de perçage, s'il existe, soit minime ou ne concerne que de rares échantillons.
- Un phénomène de blow-off (volatilisation des HAP particulaires piégés sur le filtre) sur la ligne conventionnelle entraînant une surestimation de la phase gazeuse qui tendrait à réduire la distorsion entre l'expérience et la théorie. Ce type d'artéfact a souvent été décrit dans la littérature (McDow 1999; Peters et al. 2000; Turpin et al. 2000) et ne peut donc pas être écarté.

Des artefacts de mesure liés au système dénudeur ne semblent donc pas responsables des écarts observés par rapport à la théorie. Nous pouvons donc penser que la dépendance linéaire de  $\log K_p$  en fonction de  $\log P^{\circ}_L$  n'est pas une définition théorique de la partition gaz-particules suffisamment élaborée pour décrire correctement la distribution entre phases des COSV lourds ou légers. Néanmoins, rappelons à nouveau que les points "remarquables" que nous discutons ici ne sont pas représentatifs de l'ensemble des échantillons comme discuté au paragraphe IV.2.1. Par exemple les HAP lourds sont presque toujours mesurés uniquement dans la phase particulaire, les points apparaissant dans l'étude de la partition ne seront que ceux ayant une concentration suffisamment importante pour dépasser les limites de quantification.

Suite à ces remarques, nous allons dans la suite de ce chapitre restreindre l'étude de la partition aux HAP "réellement" semi-volatils (c'est-à-dire communément trouvés à la fois en phase particulaire et en phase gazeuse). Ces composés sont les suivants : fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène. Bien que le

phénanthrène fasse partie des HAP semi-volatiles, ce dernier a été retiré de notre liste en raison du faible nombre d'échantillons dans lesquels il a été détecté. Pour les HAP semi-volatils, nous avons vu ci-dessus, que dans leur cas, la théorie simplifiée de la partition gouvernée par la pression de vapeur saturante du composé pris à l'état de surfusion permet de reproduire relativement bien la partition observée.

#### IV.2.4 Comparaison avec la théorie de Yamasaki (1982) : $\log K_p = f(1/T)$

Fréquemment utilisée dans la littérature (Tableau IV.2), l'équation de Yamasaki (Yamasaki et al. 1982) permet d'observer, l'incidence de la température sur la distribution gaz/particules d'un HAP.

Dans les figures IV.5a et IV.5b nous avons rassemblé nos données pour l'ensemble des campagnes de prélèvements.

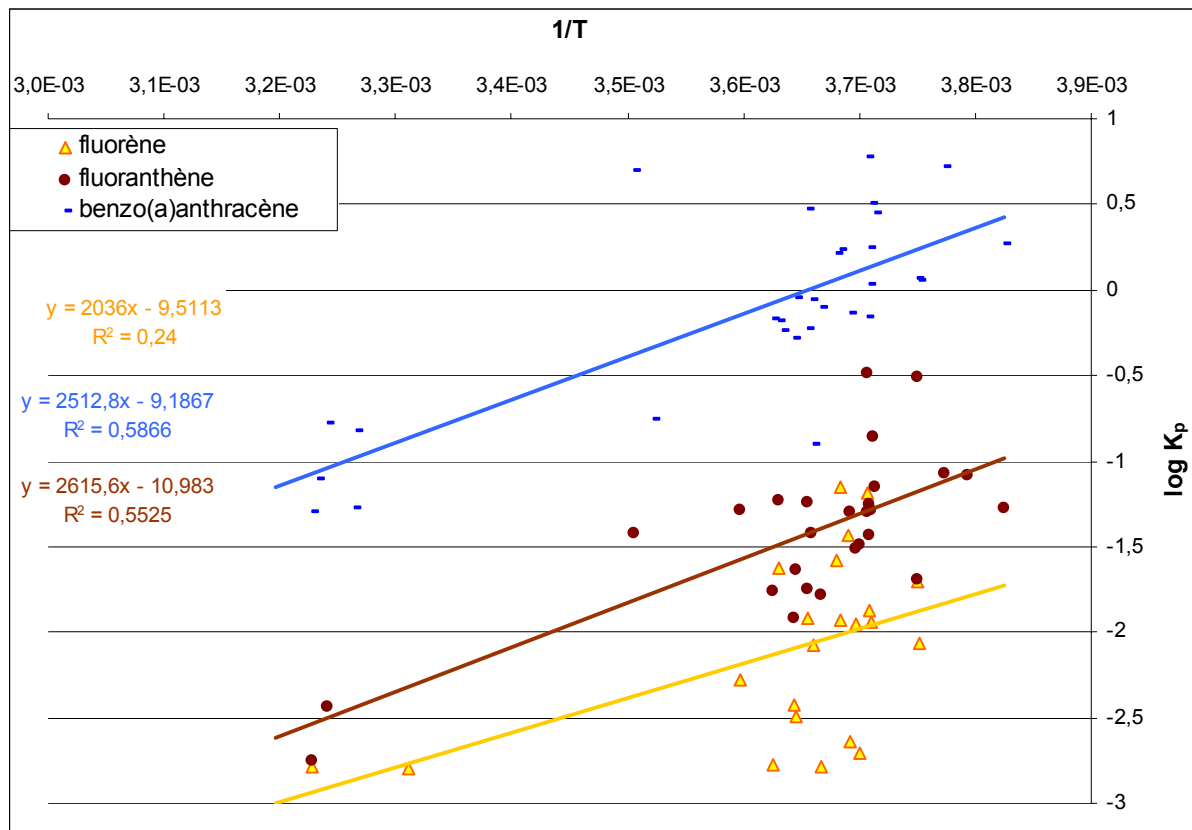


Figure IV.5a :  $\log K_p = f(1/T)$  pour l'ensemble des prélèvements (toutes les campagnes) à partir des mesures du préleveur dénudeur.

Sur la base de ce jeu de données regroupant l'ensemble des prélèvements, une dépendance significative de  $\log K_p$  en fonction de  $1/T$  peut être mise en évidence pour le fluoranthène, le benzo(a)anthracène et le chrysène à partir des données de la ligne dénudeur, pour le fluoranthène et le pyrène, le chrysène et le benzo(a)anthracène à partir des données du préleveur conventionnel (Figure IV.6a, 6b, 6c). Cette relation souligne le rôle prépondérant de la température sur la partition gaz-particules des HAP (ceci est consistant avec la dépendance observée plus haut en fonction de  $P^{\circ}_L$  puisque ce paramètre dépend lui-même de la température).



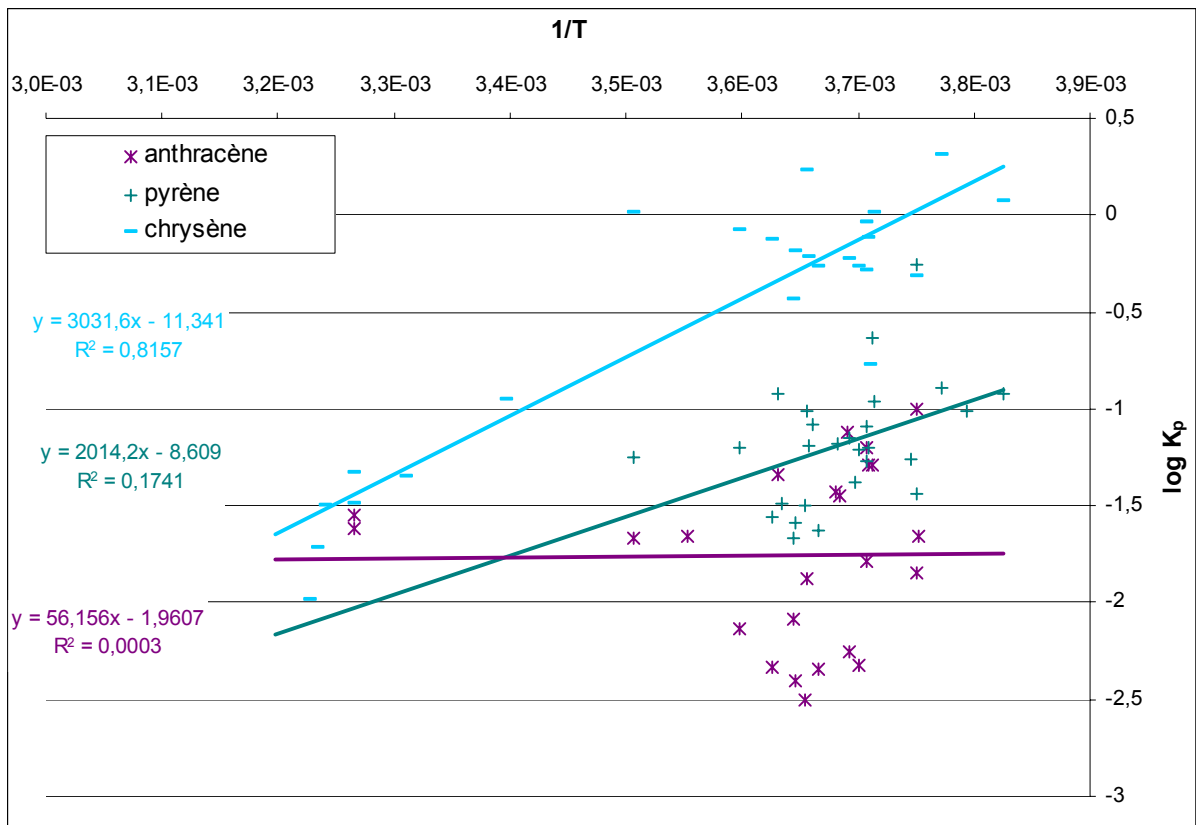


Figure IV.5b :  $\log K_p = f(1/T)$  pour l'ensemble des prélèvements (toutes les campagnes) à partir des mesures du préleveur dénudeur.

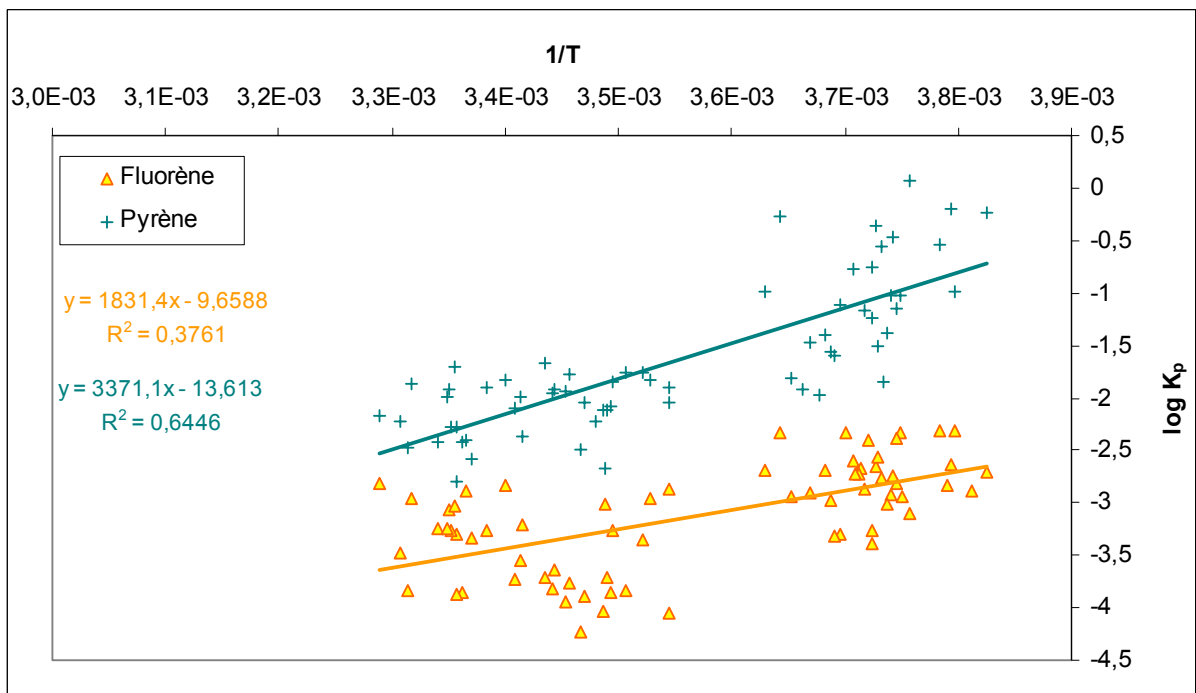
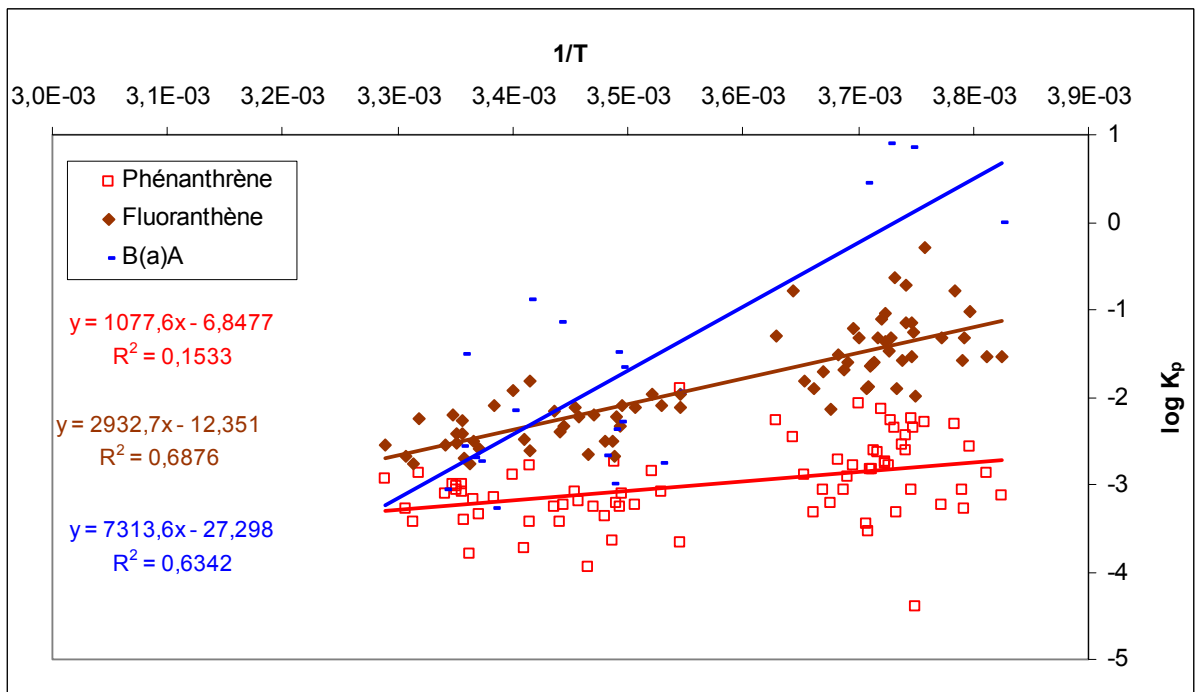
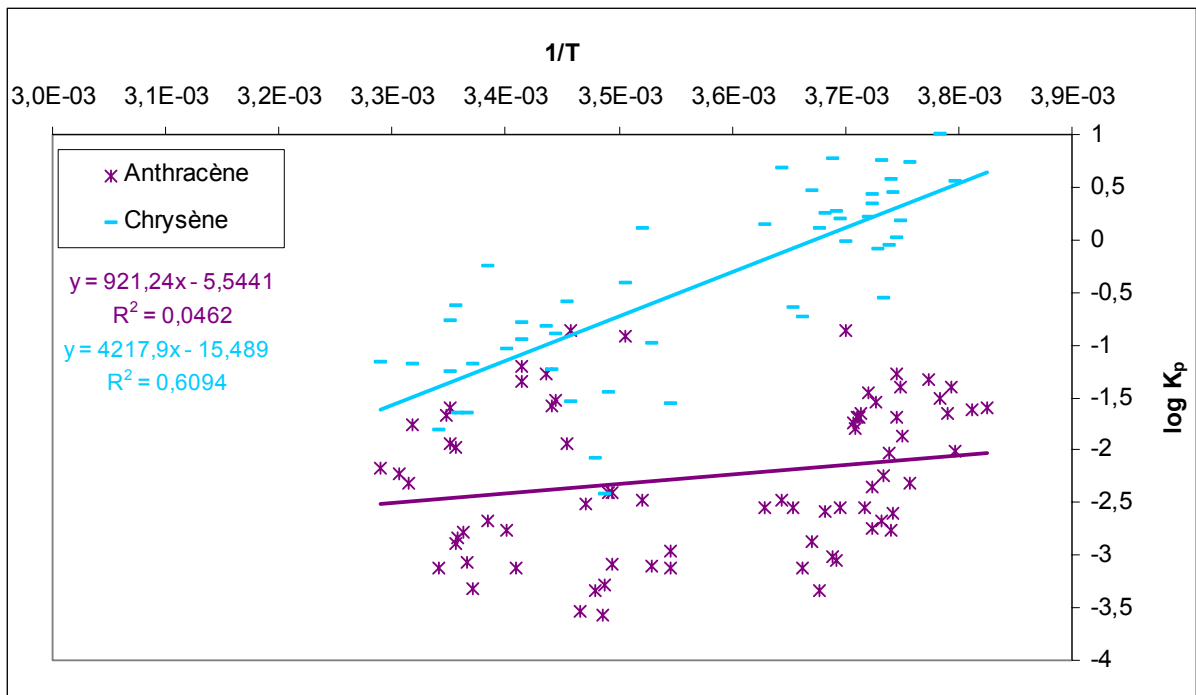


Figure IV.6a :  $\log K_p = f(1/T)$  pour l'ensemble des prélèvements (toutes les campagnes) à partir des mesures du préleveur conventionnel.



**Figure IV.6b et figure IV.6c :  $\log K_p = f(1/T)$  pour l'ensemble des prélèvements (toutes les campagnes) à partir des mesures du préleveur conventionnel.**

Par ailleurs, on peut noter une homogénéité dans les valeurs des pentes (de 1500 à 3000 K) et des ordonnées à l'origine (de l'ordre de -10) des régressions linéaires des HAP. Ceci peut signifier un comportement et des mécanismes communs à tous les HAP vis-à-vis de la particule. Ces valeurs sont globalement plus faibles que celles reportées dans la littérature sur la base de mesures avec des préleveurs conventionnels, mise à part l'étude de Galarneau et al. (2006) qui observent des pentes similaires (valeurs de  $m$  comprises entre 1048 et 4444).

Tableau IV.2 : Résultat des régressions linéaires pour  $\log K_p = m/T + b$  dans différentes études (en gris, les corrélations non significatives).

Références	Paramètres	Fluorène	Phénanthrène	Anthracène	Fluoranthène	Pyrène	Benzo(a)Anthracène	Chrysène
(Yamasaki et al. 1982)	m b r <sup>2</sup>	– – –	4095 -18.32 0.776	– – –	4402 -18.44 0.834	4167 -17.50 0.795	5806 -21.83 0.887	– – –
(Baek et al. 1991)	m b r <sup>2</sup>	3805 -16.98 0.667	3805 -16.98 0.667	4081 -17.45 0.651	4463 -18.20 0.726	3982 -16.55 0.500	7155 -26.82 0.530	4376 -16.93 0.746
(Lee et al. 1994)	m b r <sup>2</sup>	– – –	– – –	– – –	4102 -20.2 0.86	5446 -24.7 0.89	– – –	– – –
(Subramanyam et al. 1994)	m b r <sup>2</sup>	– – –	4437 -19.05 –	– – –	4272 -17.94 –	– – –	– – –	– – –
(Gustafson et al. 1997) 4 sites min ; max	m b r <sup>2</sup>	– – –	2282 ; 10090 -11.66 ; -38.37 0.69 ; 0.85	– – –	4721 ; 10120 -19.24 ; -37.71 0.86 ; 0.87	4349 ; 11690 -17.90 ; -43.23 0.82 ; 0.88	– – –	5887 ; 9479 -21.84 ; -34.47 0.85 ; 0.94
(Kaupp et al. 1999)	m b r <sup>2</sup>	– – –	3535 -15.8 0.86	– – –	3209 -13.7 0.82	2401 -10.7 0.74	– – –	3990 15.1 0.90
(Sitaras et al. 2004) (T=2-12.5°C) ; (T=15.5-39.0°C)	m b r <sup>2</sup>	4267 ; 7133 18.8 ; 27.5 0.59 ; 0.48	– – –	1702 8.78 0.59	8782 ; 4250 33.9 ; 17.2 0.68 ; 0.57	10081 ; 3342 38.3 ; 14.2 0.85 ; 0.44	– – –	– – –
(Galarneau et al. 2006) 8 sites min ; max	m b r <sup>2</sup>	– – –	2764 ; 4444 -12.60 ; -18.72 0.406 ; 0.718	1318 ; 2344 -7.184 ; -11.03 0.132 ; 0.236	2340 ; 4359 -9.751 ; -17.54 0.471 ; 0.737	2313 ; 4165 -9.408 ; -16.52 0.391 ; 0.721	1048 ; 1416 -4.575 ; -5.884 0.082 ; 0.113	2389 ; 3626 -9.570 ; -13.90 0.381 ; 0.592
Cette étude Préleveur dénudeur	m b r <sup>2</sup>	2036 -9.51 0.24	– – –	56 -1.96 0.0003	2616 -10.98 0.553	2014 -8.61 0.174	2513 -9.2 0.587	3032 -11.34 0.816
Cette étude Préleveur conventionnel (données INERIS)	m b r <sup>2</sup>	1831 -9.66 0.376	1078 -6.85 0.153	921 -5.54 0.046	2933 -12.35 0.688	3371 -16.61 0.645	7314 -27.3 0.634	4218 -15.49 0.609

#### IV.2.5 Comparaison avec la théorie de Pankow : $\log K_p = f(\log P_L^\circ)$

L'équation 4.15 ( $\log K_p = m_r \log P_L^\circ + b_r$ ) a été développée par Pankow (1987, 1992, 1994, 1999). Elle est couramment utilisée car elle est indépendante des données environnementales (nature et surface des particules) difficilement mesurables pendant les campagnes de terrain. Elle est particulièrement adaptée à des séries d'échantillons issues d'un même site de prélèvement car il y a alors une faible variabilité des conditions environnementales et ces dernières ne perturbent alors pas la relation. L'idéale est d'appliquer l'équation de Pankow à un seul échantillon afin d'avoir des paramètres environnementaux identiques. Elle permet en particulier d'étudier les variations des coefficients de partition ( $K_p$ ) des différents HAP (donc, des valeurs de différentes  $P_L^\circ$ ) au cours d'un même prélèvement. En effet, pour une température de prélèvement donnée, chaque HAP aura une pression de vapeur saturante ( $P_L^\circ$ ) spécifique. Dans ce cas de figure, une dépendance linéaire de  $\log K_p$  en fonction de  $\log P_L^\circ$  est attendue (Cf. paragraphe IV.1.4).

Nous avons appliqué cette approche à l'ensemble de notre jeu de données. Les prélèvements pris en compte sont ceux dans lesquels au moins quatre HAP parmi les HAP sélectionnés (fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène) ont été détectés. Ceci permet d'avoir un nombre de point minimum sur chaque droite. Pour comparer les données entre elles, nous avons rassemblé les résultats dans le tableau IV.3 (les valeurs en gris ont des corrélations non significatives selon le test de Student à 95%). Pour chaque prélèvement, les noms des HAP pris en compte ont été rapportés. Afin de disposer de données comparables avec celles de la littérature, nous avons réalisé quatre séries de régressions linéaires par prélèvement. Chaque régression correspond à des groupes de HAP particuliers.

Pour chaque régression linéaire la pente ( $m_r$ ), l'ordonnée à l'origine ( $b_r$ ) et le coefficient de détermination ( $r^2$ ) sont reportés dans le tableau IV.3.

Une démarche similaire a été réalisée pour les prélèvements effectués avec le préleveur conventionnel (Tableau IV.4). Cependant, la faible quantification des composés les plus lourds (benzo(a)anthracène et chrysène) en phase gaz avec ce préleveur n'a pas permis de documenter les quatre colonnes du tableau.

On peut souligner dans le tableau IV.3 (obtenu à partir des échantillons du préleveur dénudeur) une sous représentation des prélèvements des périodes estivales, avec un seul prélèvement présentant des régressions significatives. Ceci implique une certaine homogénéité des conditions environnementales des prélèvements discutés par la suite (faibles températures, zone de vallées alpines, sources des HAP similaires) qui peut rendre difficile l'identification de facteurs influençant la partition. Ceci n'est pas vérifié sur les mesures du préleveur conventionnel (Tableau IV.4) pour lequel on a une proportion équivalente de mesures estivales et hivernales. Sur cette base de données, on observe une légère différence été – hiver sur les paramètres moyens de la régression linéaire :  $m_r = -0,58$  et  $b_r = -3,38$  en été contre  $m_r = -0,78$  et  $b_r = -4,16$  en hiver.

Les valeurs de pente trouvées à partir de la ligne dénudeur sont comprises entre -0,26 (25/1/03 13:45, du fluorène au pyrène) et -1,21 (4/7/03 8:00, du fluoranthène au chrysène). Ces résultats sont dans la gamme de ceux trouvés avec la ligne conventionnelle (tableau IV.4) et ailleurs dans la littérature (tableau IV.5). Néanmoins les HAP pris en compte dans la littérature pour calculer les régressions linéaires varient d'une étude à l'autre : par exemple, seulement quatre HAP (phénanthrène, fluoranthène, pyrène et chrysène) pour Kaupp et Mc Lachlan (Kaupp et al. 1999) mais jusqu'à douze HAP pour Simcik et al. (Simcik et al. 1998) (Tableau IV.5).

Or dans notre étude on peut constater sur le tableau IV.3 une variation de la pente suivant la série de HAP considérée pour établir la régression. Ainsi, les pentes moyennes sont : du fluorène au chrysène de -0,65 ; du fluorène au pyrène de -0,46 ; du fluoranthène au chrysène, de -0,93. Ces différences sont significatives et ont également été mentionnées par Sitaras et al. (2004) qui constatent que les HAP les plus légers ont tendance à avoir les pentes les plus faibles (en valeur absolue). Cette variabilité des pentes en fonction des HAP pris en compte peut avoir de nombreuses origines (Cf. discussion ci-dessous) et interdit toute comparaison entre les études présentées dans la littérature car elles sont réalisées sur la base de composés différents.

**Tableau IV.3 : Résultats par prélèvement de la régression linéaire  $\log K_p = m_r \log P^{\circ}_L + b_r$  pour les différentes séries de HAP (les valeurs grisées sont non significatives) – ligne dénudeur.**

Date (début du prélèvement ; durée si ≠ 12h)	Fluo	Phe	Ant	Flant	Pyr	BaA	Chrys	Du fluorène au chrysène			Du fluorène au pyrène			De l'anthracène au benzo(a)anthracène			Du fluoranthène au chrysène		
								$m_r$	$b_r$	$r^2$	$m_r$	$b_r$	$r^2$	$m_r$	$b_r$	$r^2$	$m_r$	$b_r$	$r^2$
15/1/03 16:00 ; 4h	X		X	X	X	X	X	-0.69	-3.72	0.994	-0.67	-3.65	0.985	-0.77	-3.99	1.00	-0.71	-3.79	0.994
16/1/03 12:00 ; 4h	X		X	X	X		X	-0.63	-3.18	0.961	-0.52	-2.96	0.948						
16/1/03 16:00 ; 4h	X		X	X	X		X	-0.68	-3.78	0.991	-0.64	-3.70	0.982						
17/1/03 14:00 ; 6h	X	X	X	X	X	X	X	-0.69	-3.21	0.921	-0.42	-2.63	0.884	-0.87	-3.93	0.954	-1.02	-4.63	0.983
20/1/03 14:00 ; 6h	X		X	X	X	X	X	-0.75	-3.87	0.958	-0.52	-3.40	0.996	-0.81	-4.17	0.948	-1.06	-5.17	1.00
21/1/03 20:00	X		X	X	X	X					-0.25	-1.91	0.866	-0.44	-2.41	0.873			
21/1/03 14:00 ; 6h			X	X	X	X							0.866	-0.84	-4.41	0.984			
24/1/03 8:16 ; 6h	X		X	X	X	X	X	-0.58	-3.39	0.882	-0.29	-2.75	0.919	-0.67	-3.80	0.837	-1.00	-5.18	0.992
24/1/03 14:05 ; 6h	X		X	X	X	X	X	-0.70	-3.72	0.926	-0.44	-3.14	0.929	-0.87	-4.399	0.958	-1.02	-5.09	0.985
24/1/03 20:00	X	X		X		X													
25/1/03 13:45 ; 6h	X		X	X	X	X	X	-0.54	-2.98	0.877	-0.26	-2.30	0.933	-0.66	-3.57	0.902	-0.91	-4.70	0.996
26/1/03 14:52 ; 6h	X		X	X	X	X	X	-0.73	-3.96	0.950	-0.50	-3.44	0.999	-0.83	-4.38	0.931	-1.04	-5.35	0.989
27/1/03 14:43 ; 6h				X	X	X	X										-0.81	-4.10	0.987
30/1/03 21:00	X	X	X	X	X						-0.59	-2.62	0.969						
4/7/03 8:00		X	X	X	X	X	X				-0.41	-2.49	0.811	-0.92	-3.55	0.818	-1.21	-4.77	0.913
24/7/04 8:00	X			X		X	X	-0.38	-2.90	0.651									
27/7/04 8:00		X	X			X	X	-0.29	-1.98	0.675									
28/7/04 8:00		X	X			X	X	-0.20	-2.00	0.613									
23/2/05 08:10				X	X	X	X										-0.87	-4.26	0.936
25/2/05 20:15				X	X	X	X										-0.84	-4.58	0.978
26/2/05 08:15			X	X	X	X	X						-0.39	-2.358	0.701	-0.66	-3.61	0.987	
26/2/05 20:10			X	X	X	X	X						-0.69	-3.908	0.825	-0.97	-5.27	0.960	
27/2/05 08:15				X	X	X	X										-0.86	-4.38	0.947
27/2/05 20:15				X	X	X	X										-0.99	-4.87	0.956
Moyenne								-0.65	-3.44	0.91	-0.46	-2.92	0.94	-0.76	-3.86	0.91	-0.93	-4.65	0.97

**Tableau IV.4 : Résultats par prélèvement de la régression linéaire  $\log K_p = m_r \log P^{\circ}_L + b_r$  pour les différentes séries de HAP (les valeurs grisées sont non significatives) – préleveur conventionnel.**

Date début de prélèvement	Fluo	Phe	Ant	Flant	Pyr	BaA	Chrys	Du fluorène au chrysène			Du fluorène au pyrène			De l'anthracène au benzo(a)anthracène			Du fluoranthène au chrysène		
								$m_r$	$b_r$	$r^2$	$m_r$	$b_r$	$r^2$	$m_r$	$b_r$	$r^2$	$m_r$	$b_r$	$r^2$
25/6/03 08:00	X	X	X	X	X			-0,47	-3,33	0,469	-0,47	-3,33	0,469						
25/6/03 20:00	X	X	X	X	X		X	-0,66	-3,54	0,487	-0,48	-3,31	0,185						
26/6/03 08:00	X	X	X	X	X		X	-0,63	-3,26	0,738	-0,42	-3,04	0,408						
26/6/03 20:00	X	X	X	X	X		X	-0,72	-3,62	0,599	-0,74	-3,65	0,403						
27/6/03 08:00	X	X	X	X	X		X	-0,68	-3,27	0,804	-0,51	-3,09	0,546						
27/6/03 20:00	X	X	X	X	X		X	-0,49	-3,26	0,308	-0,67	-3,53	0,268						
29/6/03 08:00	X	X	X	X	X		X	-0,48	-2,90	0,672	-0,42	-2,84	0,400						
29/6/03 20:00	X	X	X	X	X			-0,78	-4,25	0,872	-0,78	-4,25	0,872						
30/6/03 08:00	X	X	X	X	X		X	-0,47	-2,98	0,701	-0,23	-2,79	0,302						
30/6/03 20:00	X	X	X	X	X		X	-0,68	-3,66	0,634	-0,62	-3,58	0,381						
23/7/04 8:00	X	X		X	X			-0,46	-3,65	0,912	-0,46	-3,65	0,912						
25/7/04 8:00	X	X		X	X			-0,12	-3,36	0,340	-0,12	-3,36	0,340						
27/7/04 8:00	X	X		X	X			-0,27	-3,36	0,467	-0,27	-3,36	0,467						
28/7/04 8:00	X	X	X	X	X			-0,40	-3,92	0,302	-0,40	-3,92	0,302						
21/2/05 20:00	X	X	X	X		X		-0,84	-4,40	0,886	-0,62	-3,86	0,476						
22/2/05 08:00	X	X	X	X				-0,52	-3,48	0,482	-0,52	-3,48	0,482						
22/2/05 20:00	X	X	X	X	X			-0,94	-4,62	0,596	-0,94	-4,62	0,596						
23/2/05 08:00	X	X	X	X				-0,51	-3,39	0,555	-0,51	-3,39	0,555						
23/2/05 20:00	X	X	X	X				-0,62	-3,98	0,541	-0,62	-3,98	0,541						
24/2/05 08:00	X	X	X	X	X	X		-0,84	-4,09	0,877	-0,85	-4,12	0,694	-0,73	-3,50	0,868			
24/2/05 20:00	X	X	X	X				-0,59	-3,91	0,454	-0,59	-3,91	0,454						
25/2/05 08:00	X	X	X	X				-0,53	-3,51	0,500	-0,53	-3,51	0,500						
25/2/05 20:00	X	X	X	X	X	X		-0,67	-3,99	0,723	-0,91	-4,69	0,636	-0,45	-2,84	0,664			
26/2/05 08:00	X	X	X	X	X	X		-0,77	-4,16	0,763	-0,71	-4,00	0,456	-0,67	-3,58	0,814			
26/2/05 20:00	X	X	X	X				-0,51	-4,11	0,141	-0,51	-4,11	0,141						
27/2/05 08:00	X	X	X	X				-0,44	-3,55	0,214	-0,44	-3,55	0,214						
Moyenne								-0,66	-3,69	0,795									

**Tableau IV.5 : Résultat de la régression linéaire  $\log Kp = m_r \log P^{\circ}_L + b_r$  de la littérature. (Xt) chrysène + triphénylène, (X-) autres HAP légers, (X+) autres HAP lourds. En gris les HAP parfois éliminés par Sitaras et al. (2004).**

Références	Localisation	$m_r$	$b_r$	$r^2$	Méthodes	Acé	Fluo	Phe	Ant	Flant	Pyr	BaA	Chrys	B(b)F	B(k)F	B(a)P	Autres	
Cotham et Bidleman 1995	U, Chicago	-0.38 à -1.04	-2.98 à -6.14		Préleveur conventionnel 9 à 13 heures		X	X	X	X	X	X	Xt				X-	
	R, Green Bay	-0.75 à -1.13	-4.72 à -6.19															
Gustafson et Dickut 1997	R, Haven Beach	-0.65	-7.7	0.83	Préleveur conventionnel 4 (U) à 12(R) heures			X	X	X	X	X						
	U, Hampton	-1.03	-10.9	0.87														
Ligocki et Pankow 1989	U, Portland	-1.09	-6.46	0.93	Préleveur conventionnel 5 à 30 heures			X		X	X		X					
	R, côte de l'Oregon	-0.98	-6.16	0.95														
Fernandez et al. 2002	Pyrénées	-0.63	-5.46	0.77	Préleveur conventionnel 4 à 9 heures			X	X	X	X	X	X					
	Alpes	-0.56	-5.25	0.71														
	Norvège	-0.56	-4.34	0.72														
Kaupp et Mc Lachlan 1999a	SU, Augsburg (Bavière)	-0.87	-4.8	0.98	Préleveur conventionnel 2 (filtre) à 6 (XAD) semaines			X		X	X		Xt					
Simcik et al. 1998	U, Chicago	-0.43 à -0.79	-2.86 à -3.72	0.95 à 0.97	Préleveur conventionnel 12 heures		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X+
	R, Lac Michigan	-0.49 à -0.84	-2.26 à -4.06	0.92 à 0.95														
Harner et Bidleman 1998	U, Chicago	-0.745	-4.66	0.99	Préleveur conventionnel 12 heures		X	X		X	X							
Sitaras et al. 2004	U, Athènes	-0.16 à -1.49	-3.20 à -6.50	0.46 à 0.90	Préleveur conventionnel 4 à 24 heures	X	X	X	X	X	X						X-	
Ngabé et Poissant 2003	R, Québec	-0.31 à -0.57	-2.55 à -3.8		Préleveur conventionnel 24 heures			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X+	
Vardar et al. 2004	U, Chicago	-0.50 à -0.78	-3.93 à -5.93	0.82 à 0.90	Préleveur conventionnel 12 à 24 heures	X	X	X	X	X	X	X	X					



D'après la théorie (Cf. IV.1.4.) une pente de -1 est possible (Cf. équation IV.15), à condition que les hypothèses suivantes soient vérifiées :

- Les phases gazeuse et particulaire sont à l'équilibre,
- Les prélèvements sont dépourvus d'artefact,
- Tous les HAP présent sont échangeable,
- Les énergies de sorption sont équivalentes pour tous les HAP.

Si une de ces hypothèses n'est pas vérifiée le coefficient de linéarité  $m_r$  réel sera différent de -1.

Au vu des résultats de notre étude, il semble que la réunion de ces conditions ne soit pas établie puisque la gamme des pentes moyennes s'étendant de -0,46 à -0,93 selon les HAP pris en compte. Ces quatre hypothèses sont par conséquent discutées ci-dessous.

- **Les artefacts de prélèvements** par le préleveur dénuder semblent peu probables même si le tube n'était pas utilisé dans des conditions optimales définies par Temime (2002), dans la mesure où aucune corrélation n'a pu être établie avec les paramètres susceptibles de générer les artefacts (Cf. IV.2.2). De plus, la similitude des résultats des régressions linéaires obtenue avec les deux jeux de données (dénudeur et collecteur conventionnel) tend à indiquer que les artefacts de prélèvements ne sont pas le paramètre majeur pour expliquer l'écart de la pente par rapport à -1.
- **Une énergie de sorption équivalente pour tous les HAP** est une hypothèse souvent admise dans l'étude de la partition. Ceci signifie que les coefficients d'activité des HAP (dans le cas de l'adsorption) et que leurs enthalpies de désorption et de vaporisation sont identiques. Cette hypothèse a été remise en cause par différents auteurs (Pankow et al. 1992; Goss 1997) et pourrait expliquer des pentes ( $m_r$ ) inférieures à -1 (en valeur absolue) lorsque l'on prend en compte l'ensemble des HAP. Ceci pourrait également expliquer les variations de pentes en fonctions des HAP considérés puisque la prise en compte de HAP ayant des énergies de sorption proches les unes des autres devrait permettre d'obtenir des pentes proches de -1. Ainsi, par exemple, dans le cas des corrélations de l'anthracène au benzo(a)anthracène et du fluoranthène au chrysène (deux dernières colonnes du tableau IV.3), les pentes moyennes sont proches de -1 (respectivement -0,76 et -0,93) car les composés ont des caractéristiques physico-chimiques proches et donc potentiellement des coefficients d'activité, des enthalpies de désorption et des enthalpies de vaporisation proches.
- **L'équilibre entre les deux phases** peut être perturbées (1) lorsque des particules chargées en COSV sont émises dans une atmosphère relativement propre ou (2)

lorsque des particules relativement propres arrivent dans une atmosphère polluée. Il y aura alors respectivement désorptions ou sorptions des HAP sur les particules afin d'atteindre un nouvel état d'équilibre. Ces phénomènes seront plus rapides pour les HAP volatiles que pour les HAP lourds (Pankow et al. 1992). Ainsi dans le premier cas de déséquilibre, on observera une pente plus forte (plus négative) et une ordonnée à l'origine plus basse et dans le deuxième cas une pente plus faible et une ordonnée à l'origine plus élevée (Pankow et al. 1992). Notons que dans notre étude, comme dans la majorité des études de terrain rapportées dans le tableau IV.5, la pente est plus faible que celle de la théorie (entre 0 et -1), semblant accréditer la seconde hypothèse. Toutefois, cette hypothèse d'une absence d'équilibre est peu crédible dans le cas de notre étude et en particulier dans le cas des prélèvements hivernaux, puisqu'il a été montré que les particules avaient très majoritairement une origine locale.

- **L'existence d'une fraction de HAP particulaires non échangeable** dans l'atmosphère mais extractable par les procédés de traitement de l'échantillon (dichlorométhane et ultrasons) pourrait entraîner une surestimation du  $K_p$  des HAP. Cette surestimation sera d'autant plus importante que le HAP est volatil (Pankow et al. 1992) mais aura peu d'incidence sur les HAP lourds car ceux-ci sont très fortement présents en phase particulaire. Ce phénomène est donc potentiellement responsable d'une diminution de la valeur absolue de la pente (elle serait moins négative). Au vu de nos résultats expérimentaux, cette hypothèse ne peut pas être écartée puisque les pentes se rapprochent de -1 pour les séries de HAP les plus lourds (Cf. tableau IV.3).

En résumé, si on écarte l'hypothèse d'un artéfact de prélèvement, la variabilité des pentes observée lors de nos expérimentations peut être due à une énergie de sorption variable d'un HAP à l'autre, à la présence d'une fraction de HAP particulaires non échangeable ou, moins vraisemblablement à un déséquilibre entre les deux phases. Il est toutefois difficile d'estimer la contribution de chacun de ces facteurs.

### **L'influence des facteurs environnementaux sur les pentes et ordonnées à l'origine**

Nous avons essayé de mettre en évidence des corrélations entre certains paramètres environnementaux et les pentes ( $m_r$ ) et les ordonnées à l'origine ( $b_r$ ). Ces paramètres sont : la variation de la température pendant le prélèvement ( $dT$ ), le rapport de la quantité de carbone organique sur la quantité de carbone élémentaire contenu dans l'aérosol (OC/EC), l'humidité relative (HR) et la somme des HAP. En effet, ces paramètres, expérimentalement accessibles, ont été cités dans la littérature comme pouvant potentiellement influencer la

distribution gaz-particules. Les coefficients de corrélation obtenus sont présentés dans le tableau IV.6, les concentrations en carbone organique et carbone élémentaire ont été mesurés par le LGGE (Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement) pendant les campagnes POVA (Aymoz 2005) :

- Le rapport OC/EC et HR pourraient avoir une influence sur les propriétés physico-chimiques, notamment de surface, de la particule et ainsi influencer l'énergie de sorption des HAP. Les HAP s'absorbant préférentiellement sur des particules riches en matière organique, on pourrait s'attendre à une augmentation de la fraction particulaire lorsque le rapport OC/EC augmente. La quantité d'eau présente sur la particule est liée à l'humidité relative (et à la composition de l'aérosol) (Jang et al. 1998), aussi des variations de celle-ci modifient la surface de l'aérosol et pourraient influencer sur la partition.
- L'amplitude thermique pendant le prélèvement et la somme des HAP (pouvant être considérée comme un indicateur de la pollution ambiante) pourraient influencer sur l'équilibre entre les deux phases. En effet, une grande amplitude thermique pourrait entraîner une modification de la partition gaz-particules pour les particules déjà piégées sur le filtre.

**Tableau IV.6 : Corrélations entre différents paramètres environnementaux ( $\Delta T$ , OC/EC, HR,  $\Sigma$ HAP) et  $m_r$  ou  $b_r$  en fonction des différentes séries de HAP (mesures de la ligne dénudeur) ; les valeurs en rouge sont significatives à 95% selon le test de Student.**

	Du fluorène au chrysène		Du fluorène au pyrène		De l'anthracène au Benzo(a)Anthracène		Du fluoranthène au chrysène	
	$m_r$	$b_r$	$m_r$	$b_r$	$m_r$	$b_r$	$m_r$	$b_r$
Ecart type de $T$	0.11	0.24	-0.05	-0.01	-0.01	0.14	-0.27	-0.17
OC/EC	0.26	0.14	0.50	0.32	0.30	0.16	-0.53	-0.70
HR	-0.46	-0.55	-0.20	-0.37	-0.64	-0.62	-0.28	-0.18
Somme des HAP	-0.44	-0.33	-0.29	-0.13	-0.41	-0.33	-0.08	0.08

Nous observons que très peu de corrélations sont significatives (Tableau IV.6). De plus, celles-ci ne le sont à chaque fois que pour une seule série de HAP (par exemple, l'influence de OC/EC sur  $b_r$  de la régression du fluoranthène au chrysène ne se retrouve pas si l'on considère une série plus large de HAP). Ceci limite grandement les possibilités d'interprétation de ces corrélations.

Néanmoins, les effets ne sont peut être pas linéaires sur toute la gamme de variabilité des paramètres environnementaux considérés. Par exemple pour l'humidité relative, si on exclut

les valeurs de HR supérieures à 90%, on trouve une corrélation significative avec la valeur de la pente  $m_r$  pour deux séries de HAP : du fluorène au pyrène et du fluoranthène au chrysène (Figure IV.7).

On observe une accentuation de la pente lorsque RH augmente. Ceci indique (1) soit une plus grande affinité des HAP semi-volatils les plus lourds (ex : chrysène ou benzo(a)anthracène) pour la phase particulaire permettant une sorption plus importante sur les particules, (2) soit une diminution de la sorption des HAP volatils sur celles-ci.

L'influence de l'humidité relative a été étudiée par Goss et al. (Goss et al. 1996) pour les particules minérales et pour les particules apolaires (Goss et al. 1997). D'après leurs conclusions, l'augmentation de l'humidité relative fait diminuer le  $K_p$ , ce qui semblerait favoriser l'hypothèse 2 (augmentation de la fraction en phase gazeuse). Ceci pourrait s'expliquer par le caractère hydrophobe des HAP ; la présence d'une forte teneur en eau en surface de la particule limiterait leur transfert vers celle-ci en limitant la surface de l'aérosol accessible aux HAP.

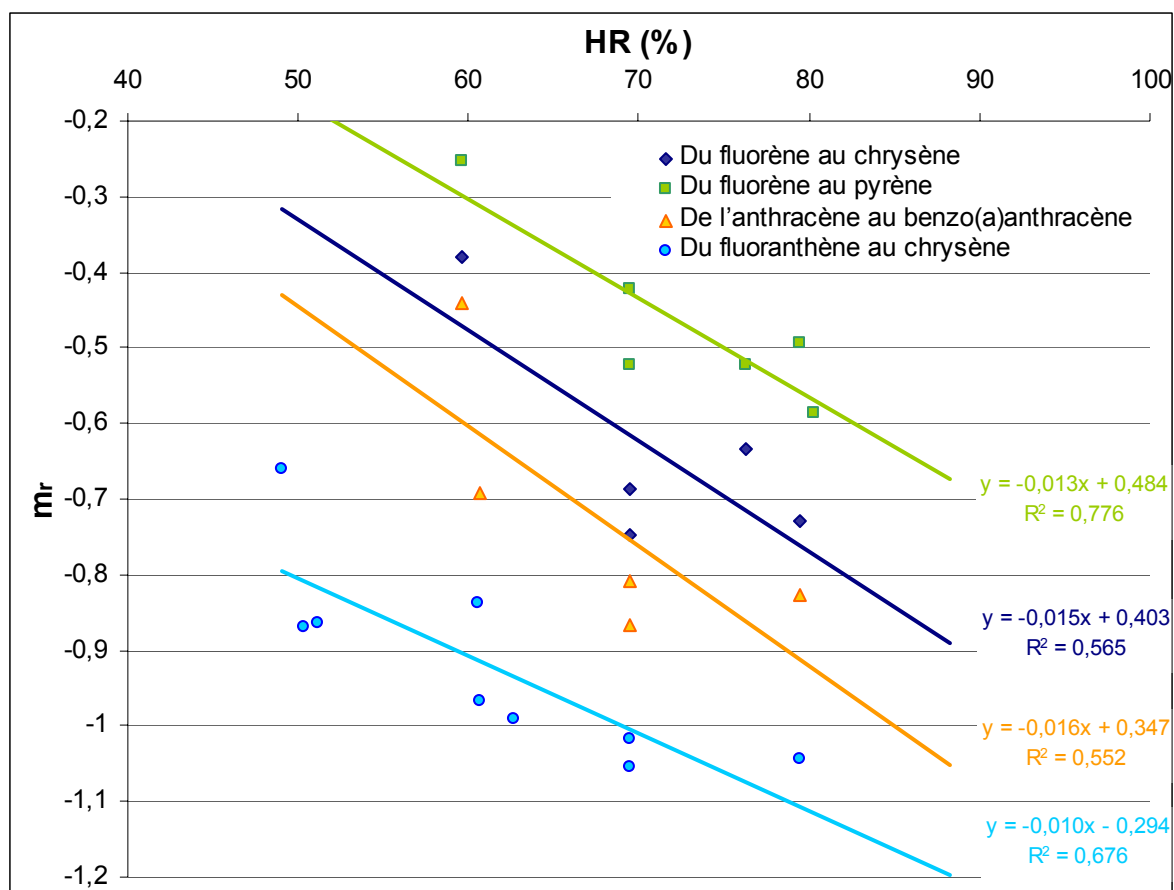


Figure IV.7 : Dépendance de la pente  $m_r$  en fonction de l'humidité relative mesurée lors du prélèvement. Les différentes couleurs représentent les différentes séries de HAP prises en compte dans la détermination de  $m_r$  (voir tableau IV.6).

Pour tenir compte de l'incidence de l'humidité relative sur la distribution gaz-particules de HAP, l'équation de Pankow ( $\log K_p = m_r \log P_L^\circ + b_r$ ) doit être modifiée en intégrant l'humidité relative dans la valeur de la pente  $m_r$ . La nouvelle équation sera de la forme :

$$\log K_p = (a \times HR + c) \log P_L^\circ + b_r \quad 4.16$$

D'après nos résultats expérimentaux, la validité de cette nouvelle équation est réduite aux humidités relatives inférieures à 90%. Nous ne disposons pas des données nécessaires pour expliquer cette limitation. Toutefois, on sait que pour des humidités relatives supérieures à 90%, les aérosols sont très fortement hydratés et même souvent apparentés à des aérosols déliquescents. Aucune surface de l'aérosol n'est alors directement accessible aux HAP et leur intégration dans ou à la surface de l'aérosol dépend plus de leur solubilité.

L'étude de l'influence de OC/EC sur les valeurs des pentes et sur les ordonnées à l'origine n'as pas permis de dégager de relation entre ces paramètres (Tableau IV.6). La fraction de carbone organique contenu dans l'aérosol ne semble donc pas être un facteur déterminant pour la distribution gaz-particule. Il pourrait toutefois être une variable d'ajustement permettant d'affiner la description du partage gaz-particules. Pour tester cette hypothèse différents auteurs (Pankow 1994; Sauret 2002) ont proposé de modifier l'équation de Pankow ( $\log K_p = m_r \log P_L^\circ + b_r$ ) en modifiant le mode de calcul du  $K_p$ .  $K_p$  est une grandeur qui est fonction des concentrations dans les phases gazeuse et particulaire mais qui dépend également des surfaces d'adsorption disponibles dans l'atmosphère pour l'adsorption des HAP (Cf. Equation 4.3). Cette surface disponible est classiquement approchée par le TSP (Total Suspended Particle). En partant de l'hypothèse que les HAP s'adsorbent (ou s'absorbent) préférentiellement sur les aérosols contenant du carbone organique il serait intéressant de remplacer le TSP par la concentration atmosphérique de OC ( $OC = f_{om} \times TSP$ ), dans l'équation de calcul du  $K_p$ . Mathématiquement cette modification se justifie à partir de l'équation 4.9 (Cf. ci-dessous) où  $K_p$  est fonction notamment de la fraction massique de carbone organique dans l'aérosol.

$$K_p = \frac{f_{om} \times 760 \times R \times T}{MW_{om} \times \gamma_{om} \times P_L^\circ \times 10^6} \quad (4.9)$$

L'équation pour le calcul du  $K_p$  maintenant devenu  $K_{org}$  s'écrit alors :

$$K_{org} = \frac{P}{G \times TSP \times f_{om}} = \frac{760 \times R \times T}{MW_{om} \times \gamma_{om} \times P_L^\circ \times 10^6} \quad (4.17)$$

Il est alors possible d'étudier l'évolution de  $\log K_{org}$  en fonction de  $\log P_L^\circ$ . Appliqué aux HAP semi-volatils inclus dans notre étude expérimentale, les résultats obtenus sont présentés sur

la figure IV.8. A titre de comparaison, le  $\log K_p$  en fonction du  $\log P^{\circ}_L$  a également été représenté.

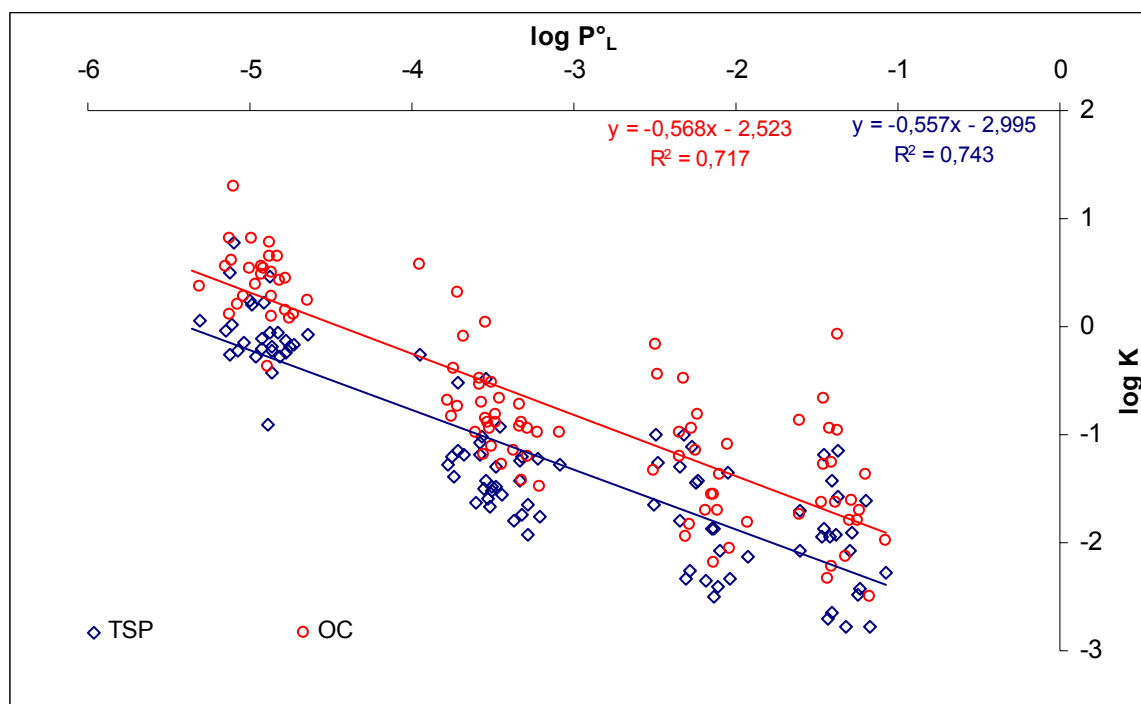


Figure IV.8 :  $\log K_p$  en fonction de  $\log P^{\circ}_L$  pour les différents HAP semi volatil (fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène). Les points bleus correspondent aux valeurs de  $K_p$  ; les points rouges représentent les valeurs de  $K_{org}$ .

On constate peu de différence entre les résultats obtenus avec les deux équations. Notamment, les coefficients de corrélation n'ont pas significativement été modifiés. Seule l'ordonnée à l'origine a légèrement évolué.

Une explication à ces résultats vient du jeu de données. En effet, la concentration en carbone organique a été mesurée pendant les campagnes POVA hiver et été. Or, le nombre de HAP présents dans les deux phases lors de la campagne POVA été est très limité. Ainsi, les points représentés sur la figure IV.8 proviennent essentiellement de la campagne POVA hiver. Or, dans cette campagne les concentrations en carbone organique particulaire (OC) sont corrélées aux concentrations en particules (Figure IV.9). Cette corrélation induit une translation entre  $K_p$  et  $K_{org}$  à peu près constante pour tous les points, ce qui entraîne une pente et un coefficient de détermination très proche pour les régressions linéaires de  $\log K_{org}$  et  $\log K_p$  avec  $P^{\circ}_L$ .

Ces résultats ne permettent pas de valider ou d'infirmer l'hypothèse d'une influence de la fraction organique sur l'équilibre gaz-particules.

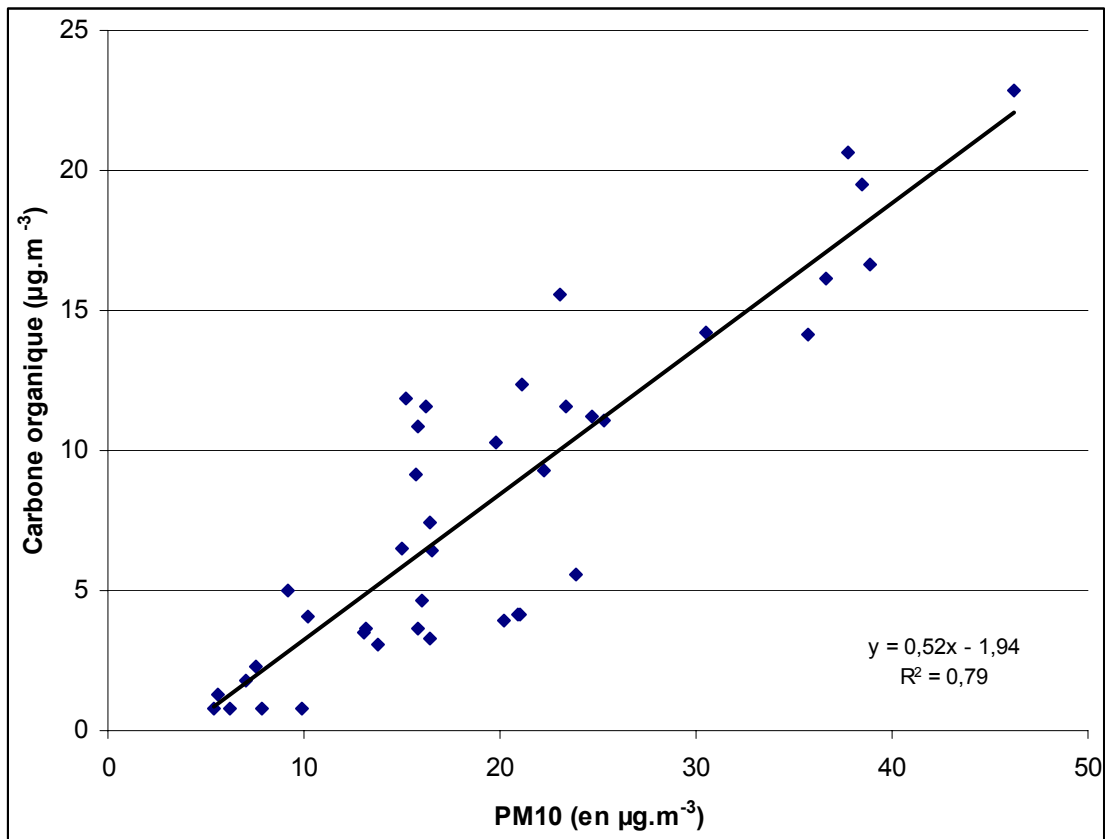


Figure IV.9 : Concentration en masse de carbone organique ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) en fonction de la concentration en masse de particules ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) lors de la campagne POVA hiver.

### IV.3 CONCLUSION

Au cours de plusieurs campagnes de terrains nous avons réalisé l'étude de la partition gaz-particules à l'aide du préleveur dénudeur. Aucune étude sur la partition de cette ampleur avec ce type de préleveur n'avait été auparavant reportée dans la littérature.

Néanmoins, en raison de concentrations dans l'atmosphère trop faible durant les périodes estivales, les données disponibles étaient presque exclusivement restreintes aux campagnes hivernales. Le jeu de données a donc été obtenu dans des conditions environnementales relativement homogène par rapport aux résultats escomptés.

Pour cette étude nous avons utilisé les relations les plus fréquemment rencontrées dans la littérature. Nous avons pu comparer nos résultats avec ceux d'un préleveur conventionnel utilisé simultanément sur certaines campagnes de terrain. Les différences dénudeur – high-vol sur le résultat de la partition gaz-particules semblent peu significatives dans la mesure où l'on rencontre les mêmes comportements des HAP lourds ou légers (écart par rapport à une courbe théorique simplifiée de  $-1$ ) avec les deux types de préleveurs. Or ils sont potentiellement sensibles à des artéfacts différents, on peut donc écarter la présence d'artéfacts importants lors des prélèvements ou, du moins, suggérer que ceux-ci ne modifient pas profondément la réalité atmosphérique de la partition. Ceci tendrait à habiliter les études de partition gaz/particules classiquement conduites à l'aide de préleveurs conventionnels.

Nous avons également comparé nos résultats à ceux de la littérature. Globalement ils sont compris dans les mêmes intervalles. Néanmoins il est difficile d'aller plus loin dans la comparaison avec les autres études car nous avons pu remarquer l'importance de la nature des HAP utilisés dans la relation  $\log K_p = m_r \log P_L^\circ + b_r$ . Or il existe peu d'études utilisant les mêmes HAP.

Au sein de notre jeu de données, nous avons recherché l'influence de facteurs environnementaux sur la partition. Parmi les données environnementales disponibles, seule l'humidité relative semble avoir un effet sur  $m_r$ , probablement en raison d'une faible affinité des HAP légers pour la phase particulaire hydratée. Notre étude a cependant confirmé le rôle principal de la pression de vapeur et de la température sur le phénomène de partition gaz-particules des COSV et suggère le rôle potentiellement important de la variabilité de paramètres thermodynamiques tels que les énergies de sorption mais aussi de l'existence probable d'une fraction non échangeable de composés au sein de la matrice des particules d'aérosols pour expliquer les différences observées par rapport aux théories.

Cette étude de partition a été limitée par plusieurs aspects. Pour améliorer des études ultérieures par préleveur dénudeur, il serait nécessaire de diminuer la limite de détection en



améliorant par exemple la qualité des blancs. De plus, il pourrait être intéressant de définir un certain nombre de HAP sur lesquels porterait l'étude de la partition afin de pouvoir exploiter les informations des différentes équipes. Enfin, le développement d'instruments pour améliorer la connaissance des propriétés physico-chimiques des particules est plus qu'essentiel si l'on souhaite avancer efficacement dans l'étude de la partition.

# CHAPITRE V

## **CHAPITRE V : Validation du tube dénudeur : estimation des artefacts de réactivité**

Ce dernier chapitre est consacré à la validation du tube dénudeur et plus précisément à l'estimation de la dégradation des HAP gazeux par les oxydants atmosphériques au cours du prélèvement.

Temime (2002) avait pu tester en laboratoire l'efficacité de piégeage des HAP gazeux par le tube dénudeur et l'efficacité de transmission des particules au travers du tube en fonction des paramètres environnementaux comme la température, les débits de prélèvement, la durée d'échantillonnage (Temime et al., 2004 a et b) (Cf. paragraphe II.2). Pour cela il avait développé un banc à perméation afin de générer un flux contrôlé de naphthalène (Temime et al., 2002). Cette méthode repose sur la sublimation en continu du naphthalène solide dans un flux constant d'azote.

Au vu des résultats d'élimination de l'ozone par le tube dénudeur (Cf. Chapitre III. 4), on a supposé l'absence d'artefact chimique pour les HAP particulaires dans les conditions habituelles de terrain. Nous avons donc restreint notre étude de l'artéfact de réactivité à la dégradation des HAP gazeux piégés dans le tube dénudeur. Le naphthalène et l'ozone seront respectivement choisis comme HAP gazeux et comme oxydant.

### **V.1 CONCEPTION ET REALISATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL**

La procédure expérimentale a consisté à générer un flux de naphthalène à des concentrations et des débits connus afin de déposer une quantité connue et reproductible de naphthalène dans le tube dénudeur. L'étape suivante consistait à faire passer dans ce même tube un flux d'ozone, de concentration et de débit connus. La détermination de la quantité de HAP résiduelle dans le tube dénudeur après passage de l'ozone a permis de quantifier l'importance de l'artéfact de dégradation par l'ozone.

### V.1.1 Adaptation du banc à perméation

Ce protocole expérimental requière une très grande fiabilité du dispositif de génération du flux de naphthalène. Le banc à perméation développé au laboratoire par Brice Temime (Temime *et al.*, 2002) est pourvu de tubes dénudeurs mono-annulaires afin de réduire les débits de gaz étalon. Les dimensions de ces tubes mono-annulaires et les débits ont été déterminés de manière à ce que les conditions de collecte soient identiques à celles des tubes pluri-annulaires utilisés sur le terrain. Les principales caractéristiques du tube mono annulaire sont récapitulées en annexe V.1.

Placé dans un bain thermostaté, le système de perméation est constitué d'une chambre balayée par un flux d'azote dans laquelle est placé un flacon contenant le naphthalène solide. Ce flacon est fermé par une membrane semi-poreuse laissant passer le naphthalène gazeux vers la chambre (Figure V.1). La sortie de la chambre est reliée à une chambre de dilution où arrive de l'air purifié (Figure V.1). L'ensemble du dispositif expérimental est installé dans une pièce thermostatée afin d'éviter les phénomènes de condensation des HAP sur les parois des tubulures.

Sur cette base, des modifications du banc à perméation ont été effectuées pour répondre aux impératifs de notre étude :

- Suppression d'un débitmètre massique (d1) entre le système de perméation et la chambre de mélange car tout le naphthalène sublimé était destiné à être utilisé afin d'augmenter la rapidité de chargement du tube (plus de fuite en d3). Ceci a pour conséquence d'augmenter la pression dans l'enceinte de mélange et dans le système de perméation. Il fallait donc redessiner une chambre de perméation résistante à la pression (1,5-2 bars).
- Ajout d'un système de génération d'un flux gazeux chargé d'ozone en concentration contrôlable et mesurable.

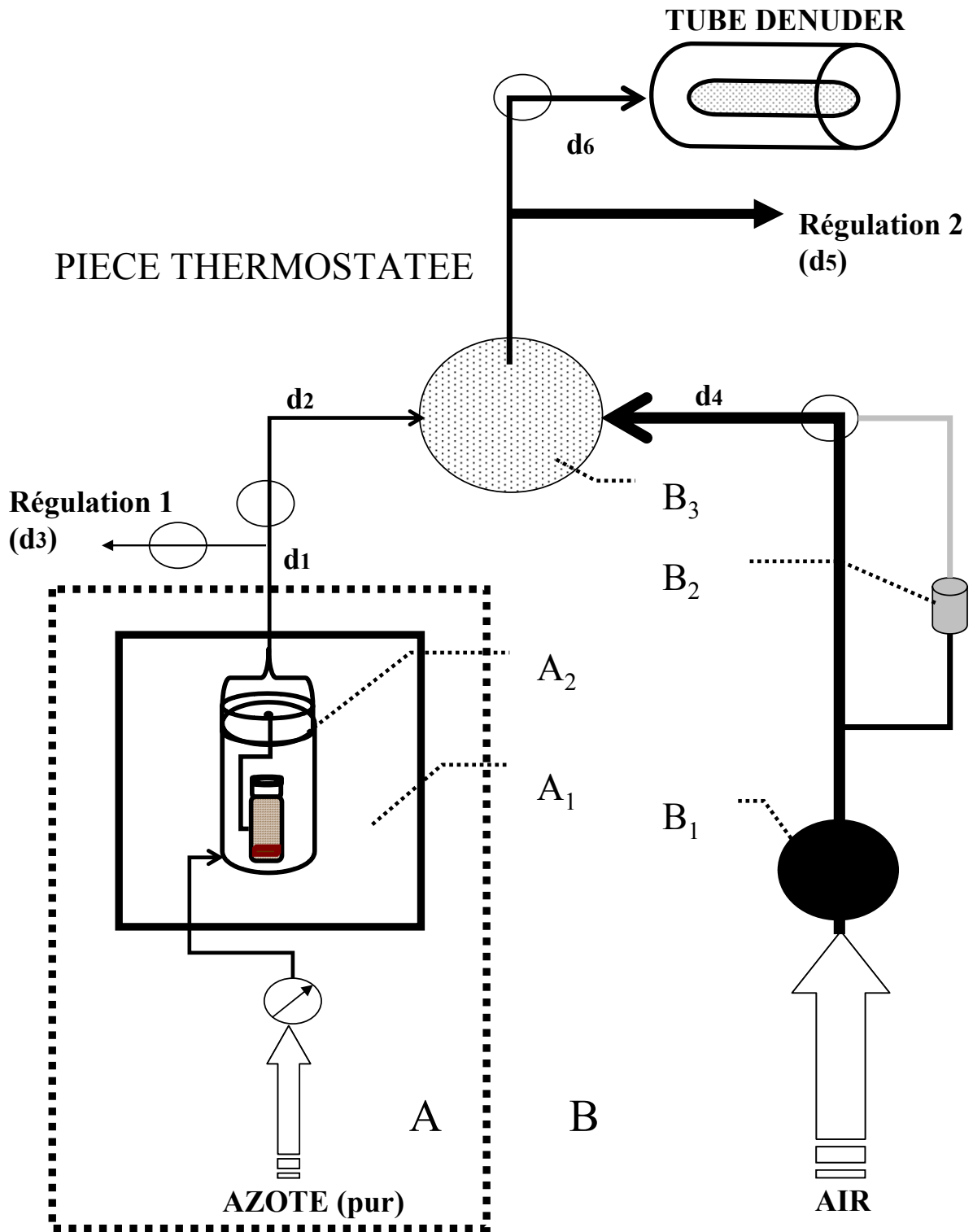


Figure V.1 :D'après Temime (2002) ; Montage du générateur de gaz étalon (A, système de perméation, avec A1 : Bain thermostaté et A2 : enceinte de perméation ; B, équipement périphérique, avec B1 cartouche de purification de l'air à base de charbon actif et de résine XAD-2, B2 : barboteur d'eau, B3 : chambre de mélange).

### V.1.2 Problèmes rencontrés

La première étape consistait à vérifier la stabilité des concentrations de naphthalène dans le banc à perméation. Les deux paramètres susceptibles d'influencer la concentration de naphthalène gazeux sont le débit d'azote et la quantité de naphthalène sublimé par unité de temps.

Le débit du flux d'azote était rigoureusement contrôlé par un débitmètre à flux massique. Le flux était fixé à  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  avec une incertitude de 1,5 %.

La quantité de naphthalène volatilisé par unité de temps était contrôlée par la température dans l'étuve (Model U 400 Memmert). Pour volatiliser une quantité contrôlable de naphthalène, l'étuve a été réglée à une température de  $40^\circ\text{C}$  ( $\pm 0.02^\circ\text{C}$  d'après le constructeur,  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  observé au laboratoire). Ces variations de température, aussi minime soient elles, pouvaient être à l'origine de fluctuations des concentrations de naphthalène. C'est pourquoi, nous avons réalisé, par gravimétrie, un suivi régulier de la masse de naphthalène perdu par volatilisation.

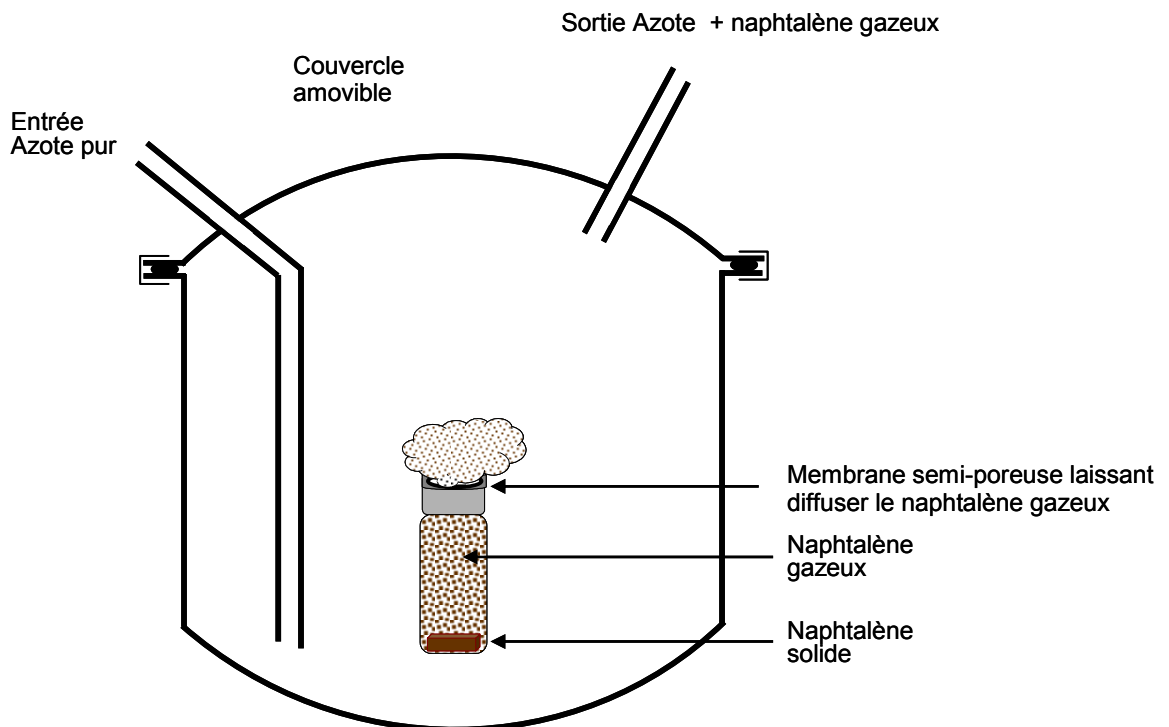


Figure V.2 : Schéma du système de génération par perméation.

Cette masse de naphthalène sublimé a été mesurée au centième de milligramme à l'aide d'une électrobalance (Cahn 1000 Vacuum). Les pesés étaient effectuées tous les 2 jours afin que la perte de masse soit très inférieure (2 ordres de grandeur environ) à l'incertitude de la

balance, et afin d'éviter de trop fréquentes perturbations du dispositif expérimental de perméation.

Les pertes régulières de naphthalènes ( $2,24 \text{ mg.jour}^{-1}$ ) observées au cours du temps (Figure V.3) attestent d'une production régulière de naphthalène gazeux en sortie du système de perméation, et donc une bonne stabilité du dispositif.

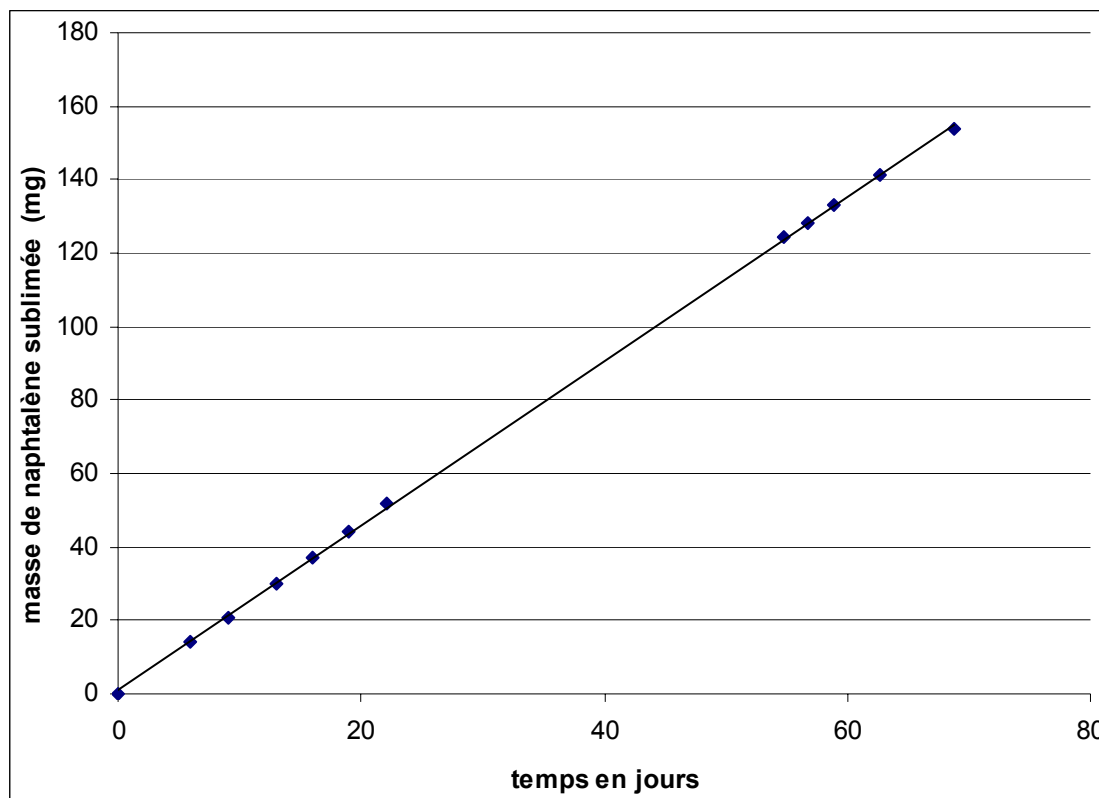


Figure V.3 : Masse de naphthalène sublimée dans le flacon ( $T=40^{\circ}\text{C}$ ) en fonction du temps. Vitesse de production :  $2,24 \text{ mg.jour}^{-1}$ .

**La deuxième étape** consistait à raccorder le système de perméation à une chambre de dilution pour mélanger le flux de naphthalène à un flux d'air propre.

La température de la pièce ( $25\text{-}30^{\circ}\text{C}$ ) étant plus basse que celle de l'étuve ( $40^{\circ}\text{C}$ ) (condition nécessaire au bon fonctionnement de l'étuve) il existe des risques de sorption dans les tubulures en sortie d'étuve (Figure V.4). Aussi, la chambre de mélange a été placée dans l'étuve afin que les flux de gaz sortant de l'étuve aient une faible pression partielle en naphthalène.

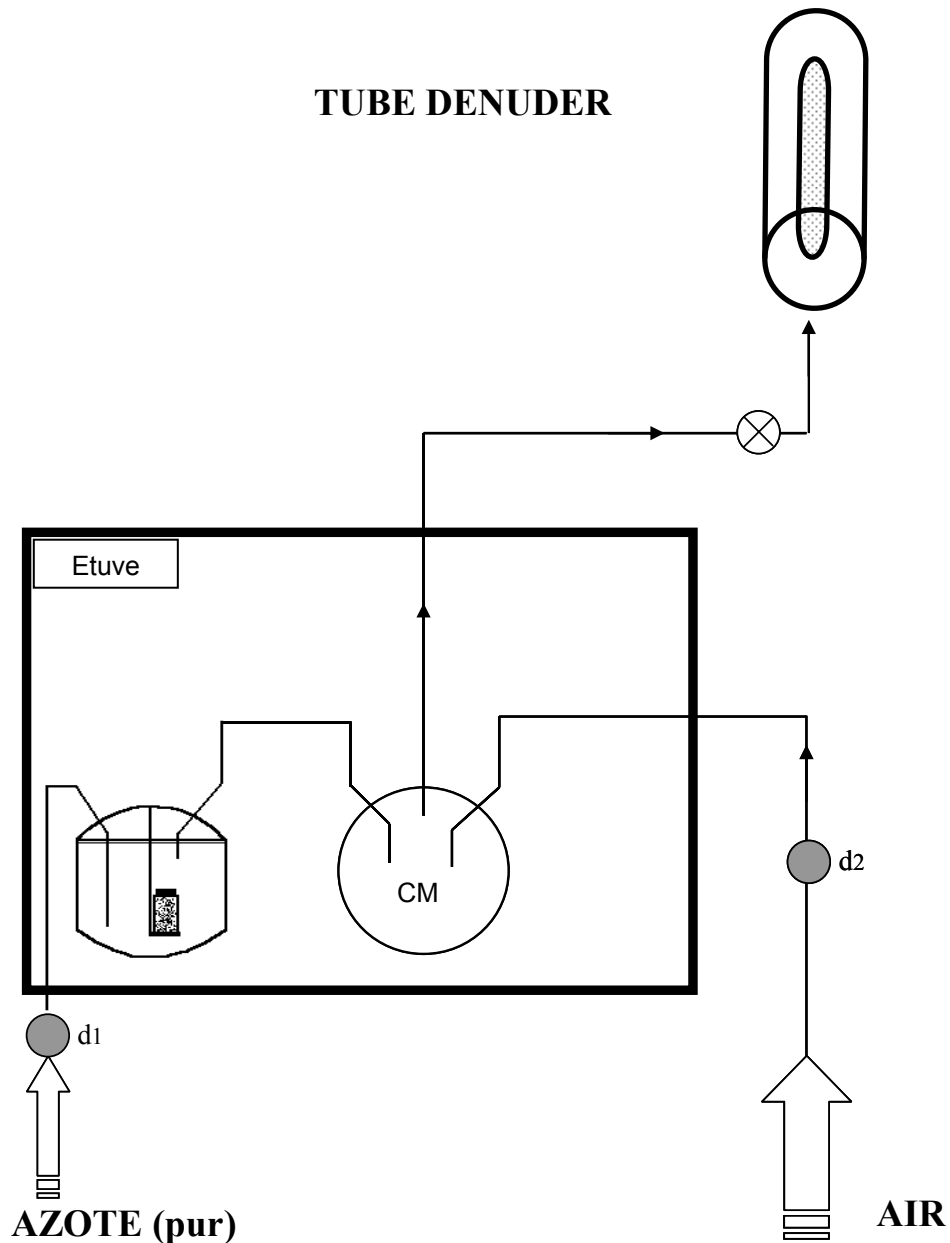


Figure V.4 : Schéma du nouveau générateur de naphthalène avec (d1)  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et (d2) entre  $1,5$  et  $6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  (correspondant respectivement à un débit de  $0,5$  à  $2 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ). CM : Chambre de mélange.

Pour tester l'ensemble du dispositif, nous avons réalisé des tests de reproductibilité du dépôt du naphthalène dans le tube dénudeur (Cf. protocole de préparation du tube au chapitre II).

En dépit de l'attention apporté au dispositif expérimental notamment pour détecter et éliminer les fuites de gaz, des différences (environ 30%) ont été observées entre la quantité de naphthalène mesurée sur le tube et celle théoriquement injectée. La vérification de l'ensemble de l'instrumentation (balance, HPLC-fluo), de la qualité du naphthalène solide, du montage expérimental, la vérification du protocole analytique, des tests de perçage potentiel du tube n'ont pas permis d'expliquer ces différences.



Le système a donc été modifié afin d'éviter tout problème potentiel qui aurait pu empêcher la comparaison d'une expérience à l'autre. La solution retenue a été de mettre en place deux tubes en parallèle afin d'en utiliser un comme référence. Ceci permet de déterminer la quantité de naphthalène piégée sur le tube dénudeur en s'affranchissant de la quantité de naphthalène théoriquement générée.

### V.1.3 Le dispositif final

Au final le système se compose de deux parties (figure V.6) :

**Le générateur de naphthalène** est similaire au précédent mais est maintenant relié à deux tubes. Le débit  $d_0$  est de  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , et les débits  $d_1$  et  $d_2$  sont de  $4,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant la phase de dépôt. Un circuit de dérivation (non indiqué sur la figure V.6) est installé en sortie de la chambre de mélange afin de laisser le système de génération de naphthalène fonctionner en permanence de manière à favoriser la stabilité du système.

**Le générateur d'ozone** est constitué d'un ozoneur fonctionnant par décharge électrique (Aqua-sander Modell C25) relié à une chambre de mélange. La concentration du flux d'ozone est mesurée par un analyseur Environnement S.A. O3 41M. Un ordinateur connecté à celui-ci permet d'enregistrer les valeurs moyennes sur un quart d'heure. Les concentrations d'ozone ainsi obtenues dans le flux d'air vont de 0 à 5 ppm avec une fluctuation de  $\pm 10\%$  (figure V.5).

L'air de dilution du flux de naphthalène et l'air utilisé pour la production et la dilution du flux d'ozone est constitué par l'air ambiant (extérieur au bâtiment) purifié par passage au travers d'un filtre en charbon actif et en résine XAD-2. Un piège à humidité situé en amont des pompes permet de condenser une grande partie de l'eau contenue dans l'air.

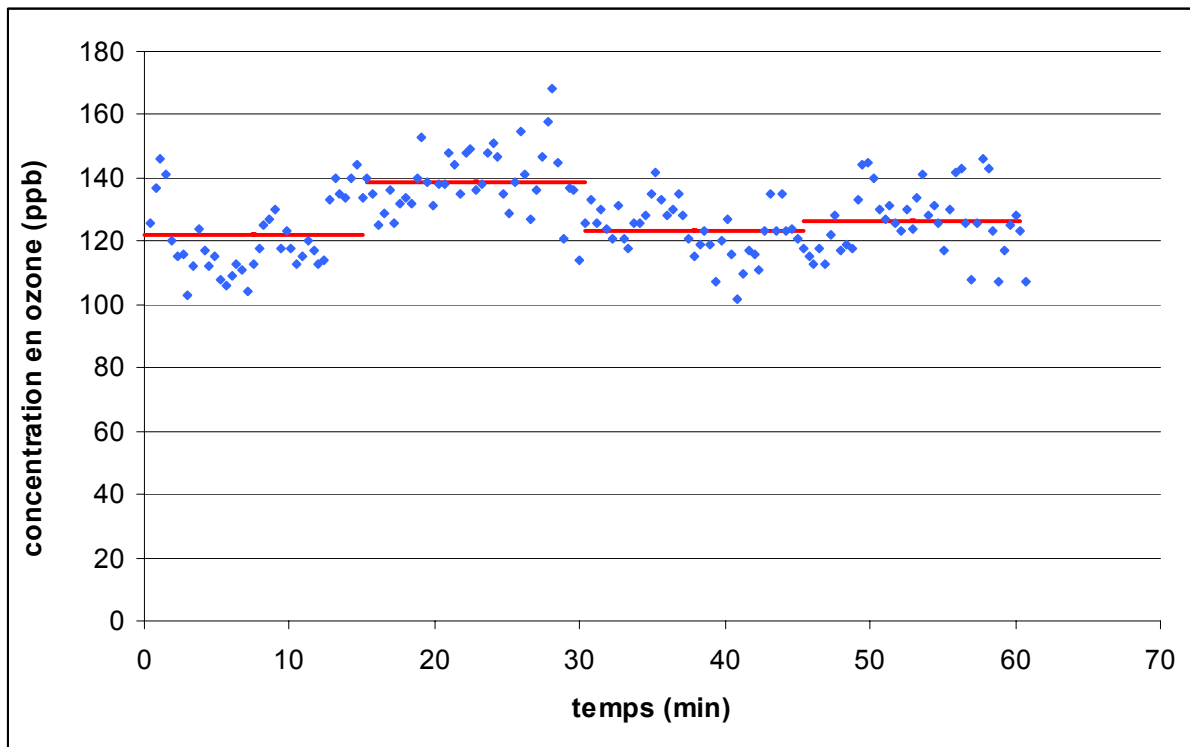


Figure V.5 : Etude de la stabilité du générateur d'ozone ; en bleu les points mesurés par l'appareil (relevés à la main), en rouge la moyenne de l'enregistrement.

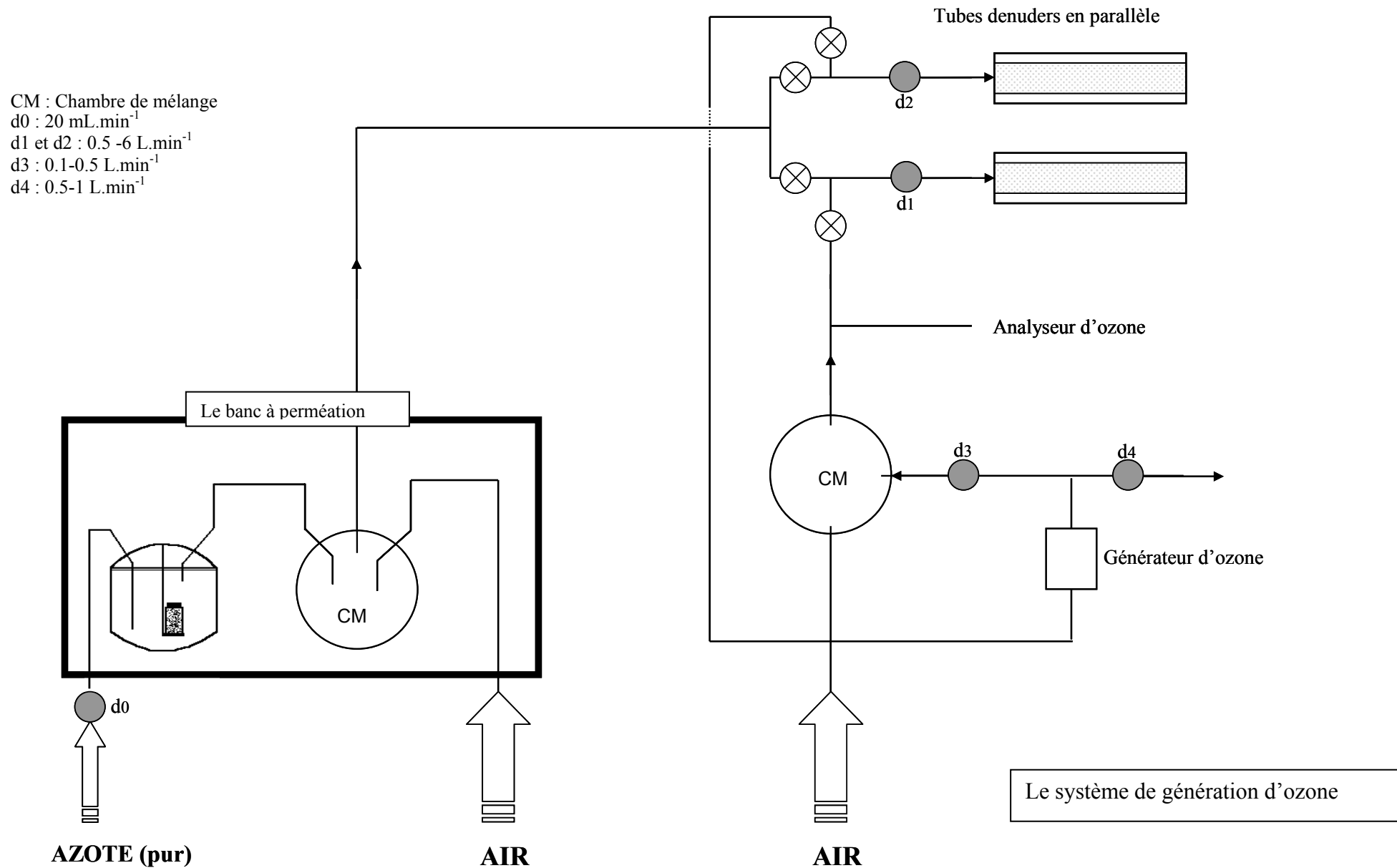


Figure V.6 : Système expérimental final, composé du banc à perméation pour générer le naphthalène gazeux et d'un système de génération d'ozone.

## V.2 ETUDE DE LA DEGRADATION DU NAPHTALENE PAR L'OZONE DANS LE TUBE DENUDEUR

### V.2.1 Protocole

Le protocole utilisé pour l'étude est le suivant :

- préparation des deux tubes (Cf. chapitre II.1 et annexe II.2),
- dépôt du naphthalène sur chaque tube pendant 30 minutes,
- passage d'air dans le premier tube et d'air + ozone dans le second,
- extraction et analyse des deux tubes (Cf. chapitre II.1).

D'une expérience à l'autre les conditions opératoires sont strictement identiques : coating et extraction sont immédiatement réalisés respectivement avant et après l'expérience, tubes enduits et extraits toujours dans le même ordre. La phase de dépôt du naphthalène s'effectue sur une durée de 15 à 30 minutes avec des débits pour d1 et d2 de  $4,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . La température de l'étuve est de  $40^\circ\text{C}$ .

L'exposition au flux d'ozone est réalisée dans des conditions variables : concentrations en ozone de 0 à 4900 ppb, temps d'exposition de 0 à 6 heures et débits de  $1,5$  à  $4,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ .

La quantité de naphthalène déposée dans les tubes pouvant légèrement varier d'une expérience à l'autre, nous prendrons en considération le rapport de la quantité de naphthalène présent dans chacun des tubes dénudeurs :  $\text{dénudeur}_{\text{ref}}$  correspond au tube de référence (flux d'air sans ozone) tandis que  $\text{dénudeur}_{\text{O}_3}$  est le tube soumis à l'ozone (tube test).

### V.2.2 Blanc du dispositif

Après s'être assuré de la bonne reproductibilité du système de dépôt du naphthalène dans les deux tubes, il était également nécessaire de vérifier l'influence du passage de l'air pur (sans ozone) dans les deux tubes. Des blancs ont donc été effectués.

Immédiatement après l'exposition des tubes au flux de naphthalène (sans passage d'air dans les tubes), on peut noter que les quantités de naphthalène déposées dans le  $\text{dénudeur}_{\text{O}_3}$  sont légèrement supérieures (1,02) à celles déposées dans le  $\text{dénudeur}_{\text{ref}}$ .

Lorsque l'on fait passer de l'air dans les tubes après avoir déposé le naphthalène sur les tubes, on constate une évolution du comportement des tubes en fonction du temps de circulation du flux d'air (Tableau V.1). En effet, le rapport  $\text{dénudeur}_{\text{O}_3} / \text{dénudeur}_{\text{ref}}$  évolue entre  $1,07 \pm 0,05$  (après 3 heures) et  $0,88 \pm 0,06$  (après 6 heures) suivant la durée d'exposition au flux d'air. Cette différence de comportement peut probablement être attribuée aux tubes qui ne sont pas rigoureusement identiques puisque de fabrication artisanale :

l'opération de sablage pour dépolir les tubes peut influencer sur la phase de coating. Pour tenir compte de ce phénomène les tubes ont toujours été utilisés sur la même ligne (air et ozone) de manière à optimiser la reproductibilité. De plus, les expériences de dégradation ont toujours une durée de 180 ou de 360 minutes afin de permettre une normalisation lors des expériences d'exposition à l'ozone (prise en compte de la différence induite par les tubes dénudeur) et établir l'erreur relative, prise égale à l'écart type des blancs.

**Tableau V.1 : Influence du passage de l'air dans les deux tubes (sans ozone). Le débit dans d1 et d2 est de 4,5 L.min<sup>-1</sup>.**

Nombre d'échantillons	Temps d'exposition à l'air (min)	Moyenne du rapport dénudeur <sub>O3</sub> /dénudeur <sub>réf</sub>	Ecart type	Débit (L.min <sup>-1</sup> )	Température (°C)
4	0	1,02	0,08	–	26 - 28
9	180	1,07	0,05	1,5 et 4,4	26 - 28
4	360	0,88	0,06	4,4	26 - 28

### V.2.3 Théorie cinétique

Si l'on considère que le naphthalène adsorbé sur la résine XAD-4 ( $Nap_{ads}$ ) réagit avec l'ozone gazeux dilué dans le flux d'air ( $O_{3g}$ ) qui passe à travers le tube selon la réaction (1),



avec une constante cinétique  $k$ , on peut écrire la variation de la concentration de naphthalène selon l'équation (5.1) :

$$\frac{d[Nap_{ads}]}{dt} = -k \times [O_{3g}] \times [Nap_{ads}] \quad (5.1)$$

On peut réécrire l'équation (5.1) sous la forme (5.2) :

$$\frac{d[Nap_{ads}]}{[Nap_{ads}]} = -k \times [O_{3g}] \times dt \quad (5.2)$$

Si l'ozone est en excès par rapport à la quantité de naphthalène adsorbé, on obtient une cinétique de pseudo-premier ordre par rapport au naphthalène, et on peut écrire (5.3) :

$$\frac{d[Nap_{ads}]}{[Nap_{ads}]} = -k' \times dt \quad (5.3)$$

avec :  $k' = k[O_{3g}]$

En intégrant (5.3) entre les temps 0 et  $t$ , on obtient (5.4) :

$$\ln\left(\frac{[Nap_{ads}]_0}{[Nap_{ads}]_t}\right) = k' \times t \quad (5.4)$$

Et en remplaçant  $k'$  par son expression littérale, on obtient (5.5) :

$$\frac{1}{t} \times \ln\left(\frac{[Nap_{ads}]_0}{[Nap_{ads}]_t}\right) = k \times [O_{3g}] \quad (5.5)$$

Ainsi, en effectuant des expériences de cinétique à plusieurs concentrations d'ozone, en traçant  $\frac{1}{t} \times \ln\left(\frac{[Nap_{ads}]_0}{[Nap_{ads}]_t}\right)$  en fonction de  $[O_{3g}]$ , on doit théoriquement obtenir une droite de pente  $k$ .

### V.2.4 Résultats expérimentaux et discussions

#### V.2.4.1 Résultats expérimentaux

##### V.2.4.1.1 Présentation des expériences de cinétiques réalisées

Nous avons réalisé onze expériences de dégradation du naphthalène par l'ozone, sur des durées de 3 heures (expériences 6 à 11) ou de 6 heures (expériences 1 à 5), qui correspondent aux temps des blancs du dispositif (voir V.3.2). Les concentrations en ozone

étaient comprises entre 0,064 et 4,90 ppm et le débit d'air entre 1,5 L.min<sup>-1</sup> et 4,4 L.min<sup>-1</sup>. Le récapitulatif de l'ensemble des expériences effectuées est présenté dans le tableau V.2.

**Tableau V.2 : Récapitulatif des expériences de dégradation du naphthalène par l'ozone.**

<sup>(1)</sup> Nap<sub>0</sub> = masse totale de naphthalène déposée sur les parois du tube.

Nom de l'expérience	Nap <sub>0</sub> (µg) <sup>(1)</sup>	Temps t d'exposition à l'O <sub>3</sub> (min)	Débit d (L.min <sup>-1</sup> )	[O <sub>3</sub> ] (ppm)	T (°C)
Exp 1	5,34	360	4,4	0,064	26
Exp 2	10,03	370	4,4	0,129	26
Exp 3	13,23	360	4,4	0,123	26
Exp 4	4,41	362	4,4	0,127	26
Exp 5	4,25	340	4,4	0,179	26
Exp 6	10,63	180	2,4	2,876	27
Exp 7	7,89	180	1,5	3,086	26-28
Exp 8	5,53	189	1,5	4,896	20-26
Exp 9	7,21	188	1,5	0,992	26-27
Exp 10	4,53	180	1,5	0,559	26
Exp 11	4,59	190	1,5	0,205	27-30

#### V.2.4.1.2 Vérification de l'hypothèse de l'excès d'ozone par rapport au naphthalène

Afin de vérifier si l'ozone est en excès par rapport au naphthalène, nous avons comparé les quantités (en moles) de naphthalène déposées dans le tube à celles d'ozone (moles) passées à travers le tube (Tableau V.3).

**Tableau V.3 : Comparaison entre les quantités (en moles) d'ozone passées à travers le tube et de naphthalène (Nap) déposé sur les parois du tube.**

Nom de l'expérience	Nap (moles)	O <sub>3</sub> (moles)	O <sub>3</sub> / Nap
Exp 1	4,2.10 <sup>-8</sup>	4,1.10 <sup>-6</sup>	99
Exp 2	7,8.10 <sup>-8</sup>	8,6.10 <sup>-6</sup>	109
Exp 3	1,0.10 <sup>-7</sup>	7,9.10 <sup>-6</sup>	77
Exp 4	3,4.10 <sup>-8</sup>	8,2.10 <sup>-6</sup>	238
Exp 5	3,3.10 <sup>-8</sup>	1,1.10 <sup>-5</sup>	328
Exp 6	8,3.10 <sup>-8</sup>	5,1.10 <sup>-5</sup>	608
Exp 7	6,2.10 <sup>-8</sup>	3,4.10 <sup>-5</sup>	550
Exp 8	4,3.10 <sup>-8</sup>	5,6.10 <sup>-5</sup>	1306
Exp 9	5,6.10 <sup>-8</sup>	1,1.10 <sup>-5</sup>	202
Exp 10	3,5.10 <sup>-8</sup>	6,1.10 <sup>-6</sup>	173
Exp 11	3,6.10 <sup>-8</sup>	2,4.10 <sup>-6</sup>	66

D'après le tableau V.3, le rapport minimum entre ces quantités est de 66 (expérience 11), l'ozone est donc bien en excès par rapport au naphthalène dans toutes les expériences

effectuées. On peut donc faire l'hypothèse d'une cinétique de pseudo-premier ordre par rapport au naphthalène adsorbé.

#### V.2.4.1.3 Détermination des constantes cinétiques

Pour chaque expérience, nous avons déterminé la quantité de naphthalène restant après exposition à l'ozone ( $[Nap_{ads}]_t$ ), et nous l'avons comparée à la quantité initiale ( $[Nap_{ads}]_0$ ),

puis nous avons déterminé la valeur de  $\frac{1}{t} \times \ln\left(\frac{[Nap_{ads}]_0}{[Nap_{ads}]_t}\right)$ ,  $t$  étant le temps d'exposition à

l'ozone. Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau V.4.

**Tableau V.4 : Résultats des expériences de dégradation du naphthalène par l'ozone.**

Nom de l'expérience	Temps $t$ d'exposition à l' $O_3$ (min)	$[O_3]$ (ppm)	$Nap_t / Nap_0$	$k'_{exp} = \frac{1}{t} \times \ln\left(\frac{[Nap_{ads}]_0}{[Nap_{ads}]_t}\right)$	$\pm \Delta k'_{exp}$
Exp 1	360	0,064	0,98	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
Exp 2	370	0,129	0,95	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
Exp 3	360	0,123	0,93	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
Exp 4	362	0,127	0,95	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
Exp 5	340	0,179	0,93	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Exp 6	180	2,876	0,47	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$
Exp 7	180	3,086	0,41	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Exp 8	189	4,896	0,26	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Exp 9	188	0,992	0,74	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Exp 10	180	0,559	0,82	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$
Exp 11	190	0,205	0,93	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$

Sur le tableau V.3,  $\pm \Delta k'_{exp}$  représente l'incertitude absolue sur la valeur de  $k'_{exp}$ . Le calcul de  $\pm \Delta k'_{exp}$  a été effectué de la façon suivante :

$$dk'_{exp} = d\left\{\frac{1}{t} \ln\left(\frac{[Nap_{ads}]_0}{[Nap_{ads}]_t}\right)\right\} \quad (5.6)$$

si on défini  $x = \frac{[Nap_{ads}]_0}{[Nap_{ads}]_t}$ , on peut réécrire (5.6) sous la forme :

$$dk'_{exp} = d\left(\frac{1}{t} \ln x\right) = \frac{1}{t} \frac{\partial \ln x}{\partial x} dx = \frac{1}{t} \times \frac{dx}{x} \quad (5.7)$$

d'où :

$$\Delta k'_{exp} = \frac{1}{t} \times \frac{\Delta x}{x}$$



avec  $\Delta x$  égal à l'écart type des blancs du dispositif en fonction des temps d'exposition (Cf. V.3.2)

Grâce aux résultats obtenus, nous avons tracé  $k'_{\text{exp}}$  en fonction de la concentration d'ozone (Figure V.7).

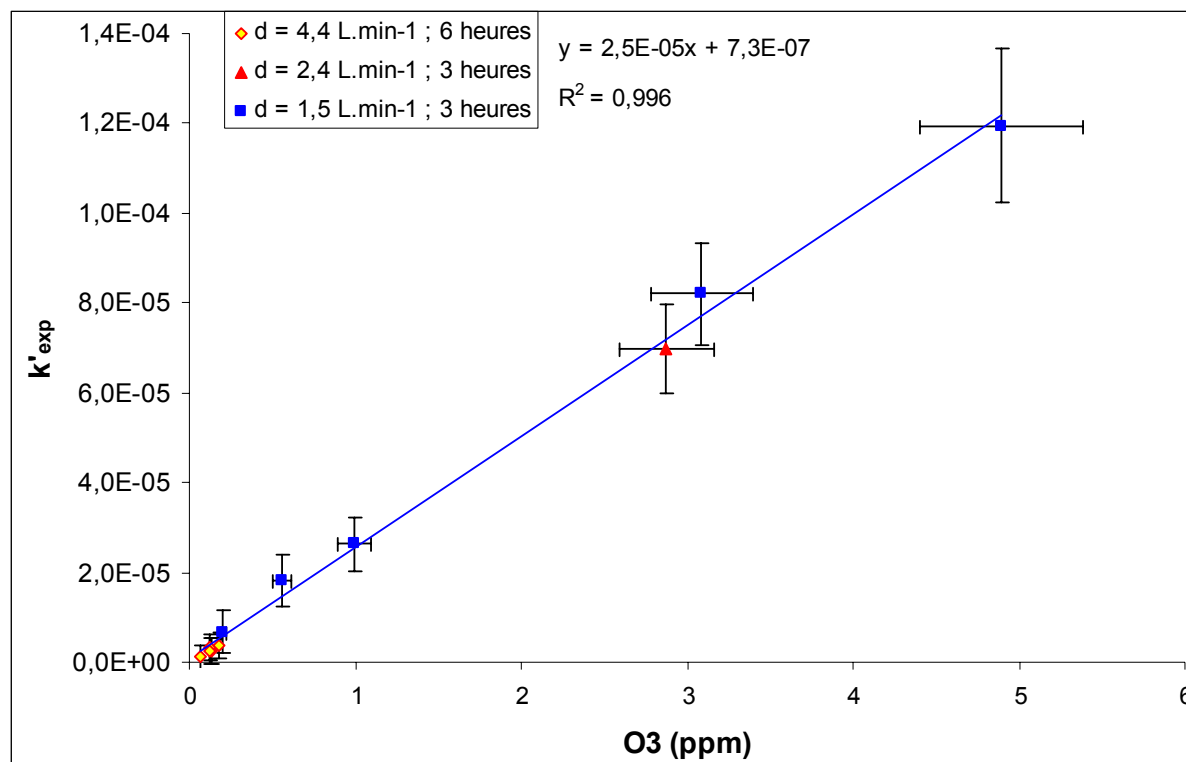


Figure V.7 : Etude de  $k'_{\text{exp}} = \frac{1}{t} \times \ln\left(\frac{[Nap_{\text{ads}}]_0}{[Nap_{\text{ads}}]_t}\right)$  en fonction de la concentration en  $O_3$ .  $d$  = débit d'air, et  $t$  = temps d'exposition à l'ozone.

La figure V.7 montre que tous les points correspondant aux 11 expériences réalisées sont alignés sur une droite de pente  $k = 2,5 \cdot 10^{-5} \pm 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ou :  $k = 1,0 \cdot 10^{-18} \pm 0,2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Cela montre le bon accord avec la théorie, c'est-à-dire que le naphtalène adsorbé n'est dégradé que par l'ozone, et suit une cinétique de pseudo-premier ordre.

La constante cinétique obtenue peut alors être utilisée pour évaluer l'artéfact dû à la réactivité lors des prélèvements de terrain avec le tube dénudeur

## V.2.4.2 Discussions

### V.2.4.2.1 Estimation de l'artéfact de réactivité

Afin d'estimer l'artéfact de réactivité, pour le naphthalène collecté sur le tube dénudeur survenu lors de nos campagnes de terrain, nous avons calculé le rapport  $\frac{[Nap_{ads}]_0}{[Nap_{ads}]_t}$  en

utilisant l'équation (5.5) réécrite sous la forme (5.9)

$$\frac{[Nap_{ads}]_0}{[Nap_{ads}]_t} = \exp(k \times [O_3] \times t) \quad (5.9)$$

Pour les prélèvements de terrain,  $[Nap]_0$  représente la quantité de naphthalène piégée sans artéfact de dégradation, et  $[Nap]_t$  représente celle réellement mesurée.

Nous en avons déduit l'équation (5.10) :

$$\frac{[Nap_{ads}]_0 - [Nap_{ads}]_t}{[Nap_{ads}]_0} = \frac{\exp(k \times [O_3] \times t) - 1}{\exp(k \times [O_3] \times t)} \quad (5.10)$$

Nous avons obtenu des valeurs faibles que nous avons comparées à celles des incertitudes relatives de mesure (Figure V.8 et Annexe V.2)

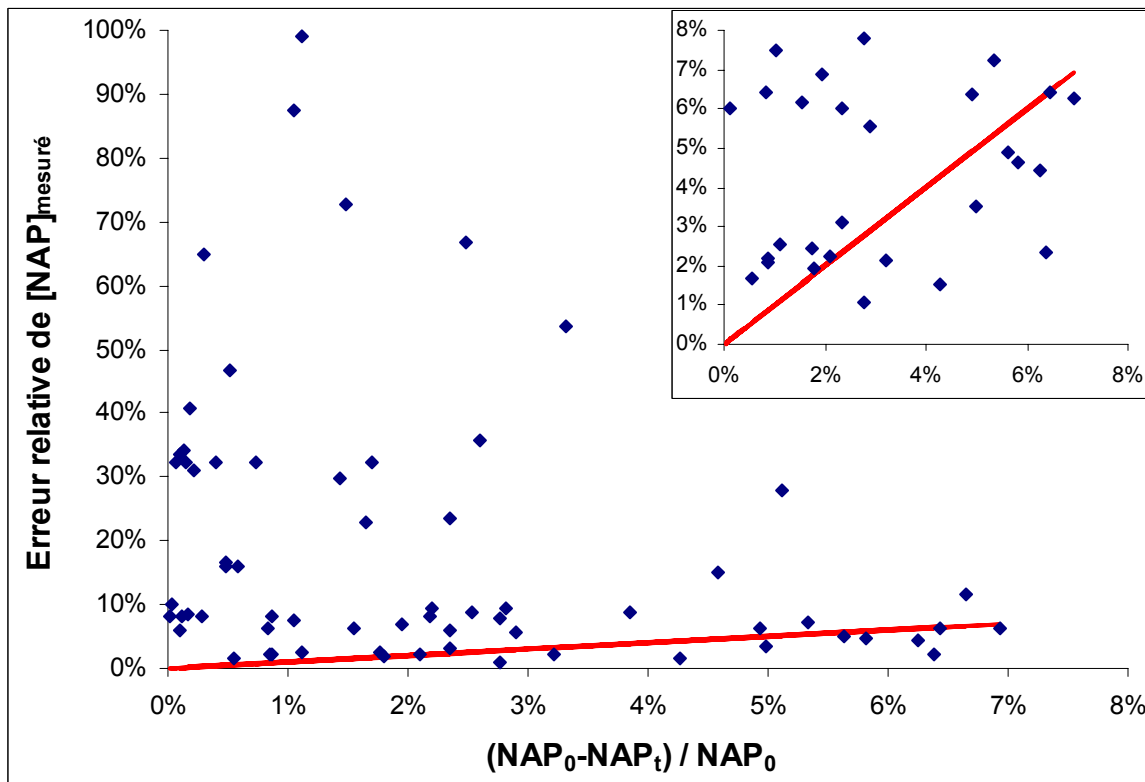


Figure V.8 : Comparaison entre les erreurs relatives de mesure lors des campagnes de terrains, et la dégradation calculée induite par l'ozone. En rouge, la droite  $y = x$ .

La figure V.8 montre que sur les 67 échantillons de naphthalène effectués lors des campagnes de terrain, une grande majorité présente une incertitude de mesure bien supérieure à celle engendrée par l'artéfact. Seuls 9 points (encadré figure V.8) présentent des valeurs comparables, car ces points correspondent à de faibles incertitudes relatives sur les mesures, du fait de la grande quantité de naphthalène échantillonné (relativement aux blancs). Toutefois, ces très faibles incertitudes sont à réévaluer si l'on tient compte de l'incertitude analytique et d'extraction, aboutissant à une incertitude relative d'environ 10%. Dans ce cas, tous les prélèvements effectués présentent une incertitude relative supérieure à l'artéfact de dégradation par l'ozone. Aussi, on peut considérer cet artéfact comme négligeable.

#### V.2.4.2.2 Estimation de l'artéfact pour d'autres HAP

Certains HAP présents en phase gazeuse, donc susceptibles d'être collectés par le tube dénudeur, réagissent avec l'ozone (Cf. I.2.4.2.1). Parmi ceux-ci, l'acénaphène et le phénanthrène ont été mesurés lors de nos campagnes de terrains. Ces deux composés ont des constantes cinétiques d'oxydation par l'ozone en phase gazeuse ( $k_{O_3\text{gaz}}$ ) du même ordre de grandeur (Tableau V.5) de celle du naphthalène :  $5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'acénaphène,  $4 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le phénanthrène et  $2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le naphthalène.

**Tableau V.5 : Constante cinétique d'oxydation du l'acénaphène gazeux, phénanthrène gazeux, naphthalène gazeux et particulaire (XAD-4) à  $298 \pm 2 \text{ K}$ .**

Composé	$k_{O_3} (10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	Références
Acénaphène gazeux	4	(Atkinson et al. 1988)
Phénanthrène gazeux	5	(Zielinska 2005)
Naphthalène gazeux	2,01	(Atkinson et al. 1984)
	3,01	(Atkinson et al. 1986)
Naphthalène adsorbé sur la XAD-4 du tube dénudeur	$10 \pm 2$	Ce travail

Si l'on fait l'hypothèse que les constantes cinétiques d'oxydation par l'ozone du phénanthrène et de l'acénaphène, adsorbée sur la XAD-4 dans le tube dénudeur, sont égale à celle du naphthalène, nous pouvons estimer l'importance de leur dégradation pendant le prélèvement. Avec cette hypothèse les valeurs de  $\frac{[HAP_{ads}]_0 - [HAP_{ads}]_t}{[HAP_{ads}]_0}$  ont été calculées et reportées à l'annexe V.2 ainsi que les incertitudes de prélèvement de l'acénaphène et du

phénanthrène. Comme pour le naphthalène, les dégradations hypothétiques de l'acénaphène et du phénanthrène sont faibles en comparaison des erreurs de mesures.

### V.3 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le premier résultat de ce travail a été la mise au point et la validation du banc expérimental permettant l'étude des artefacts de prélèvement des HAP dus à la réactivité chimique avec l'ozone. Pour cela, le banc à perméation a été associé à un dispositif permettant la génération d'air chargé en ozone en concentration connue et contrôlée.

Celui-ci nous a permis d'étudier la réactivité du naphthalène piégé sur le tube avec l'ozone. Nous avons pu constater que la réaction se faisait selon une cinétique du pseudo-premier ordre par rapport au naphthalène. Nous avons déterminé une constante cinétique  $k_{O_3ads}$  qui nous a permis d'estimer l'importance de la dégradation survenue dans le tube dénudeur lors de nos campagnes de terrain. Cette dégradation est faible par rapport aux incertitudes de prélèvement : elle ne dépasse pas 8 % dans les conditions rencontrées lors de nos campagnes de terrains. Aussi le naphthalène semble peu sensible aux artefacts de réactivité avec l'ozone lorsqu'il est piégé par le tube dénudeur dans des conditions atmosphériques classiques, ce qui valide le prélèvement de ce composé gazeux par le tube dénudeur.

Ce mode de prélèvement est également validé pour l'acénaphthène et le phénanthrène, si l'on admet l'hypothèse que  $k_{O_3ads}$  pour l'acénaphthène et le phénanthrène sont équivalentes à celle du naphthalène. Cette hypothèse demande toutefois à être vérifiée.

Enfin, pour compléter cette étude, la réactivité chimique des composés piégés sur le tube dénudeur devra être étendue à d'autres oxydants atmosphériques tels que  $NO_2$  et  $OH^\cdot$  (si toutefois celui-ci n'est pas totalement détruit dans les matériel de prélèvement avant le tube dénudeur).

# CONCLUSION ET PERSPECTIVES

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail était de tester la fiabilité du préleveur dénudeur pour l'échantillonnage des HAP en phase gazeuse et particulaire. Cette étude est le prolongement de la thèse de Brice Temime (Temime, 2002) qui avait testé en laboratoire de nombreux paramètres concernant le piégeage de la phase gazeuse et la transmission des particules. Il avait ainsi pu définir des conditions optimales d'utilisation pour des mesures sur le terrain.

Pour compléter la validation du préleveur dénudeur il était nécessaire d'étudier les artefacts dus à la réactivité susceptibles de se produire dans le tube et sur le filtre. Ce travail a été effectué selon deux axes, lors de campagnes de terrain et par un travail en laboratoire :

- Lors de différentes campagnes de terrain réalisées conjointement avec le LCME et l'INERIS nous avons mis en œuvre plusieurs préleveurs conventionnels et un préleveur dénudeur. Les concentrations en HAP de la phase particulaire mesurées à l'aide du préleveur dénudeur étaient généralement supérieures à celles mesurées par les préleveurs conventionnels. L'hypothèse la plus probable pour expliquer les différences entre les préleveurs conventionnels et le préleveur dénudeur est qu'une partie des HAP est dégradée sur le filtre non protégé par un tube dénudeur. En effet un travail en laboratoire a montré que le tube dénudeur enduit de XAD-4 neutralisait l'ozone.

L'amplitude de la différence entre les préleveurs n'était pas, dans notre étude, liée aux quantités d'ozone contrairement à ce qui a été parfois reporté dans la littérature. Elle semblerait plus fortement liée à d'autres paramètres telle que la proximité entre le lieu de prélèvement et les sources d'émissions qui, combinés à la capacité oxydante de la masse d'air permettraient de définir l'état de vieillissement des particules sur le lieu d'échantillonnage. Un vieillissement avancé (se traduisant par une oxydation atmosphérique des HAP réactifs fortement réalisée dans l'atmosphère préalablement à l'échantillonnage) se traduirait par de faibles différences entre un préleveur conventionnel et un préleveur dénudeur. A l'inverse, une masse d'air récente (état d'oxydation atmosphérique naturel peu avancé) conduirait à une forte dégradation des HAP réactifs sur le filtre du préleveur conventionnel et par conséquent un important artefact de réactivité pour ce dernier. A la lumière de ces résultats le prélèvement de la phase particulaire par le préleveur dénudeur ne semble pas sensible aux artefacts de réactivité. En revanche, étant très difficile de prévoir pour chaque situation de terrain la susceptibilité des préleveurs conventionnels à un

artéfact important, il s'avère indispensable de protéger l'échantillonnage des HAP particulaire par un système dénudeur retirant les oxydants de la phase gazeuse. Ceci est de première importance dans le contexte législatif européen qui prévoit la surveillance du BaP et des autres HAP dans toutes les agglomérations dépassant un certain seuil d'évaluation (directive fille n°2004/107/CE).

- Pour étudier les artefacts susceptibles de se produire au cours du prélèvement sur les HAP gazeux piégés dans le tube dénudeur nous avons développé un banc expérimental. Celui-ci est composé d'un banc à perméation associé à un dispositif permettant la génération d'air chargé en ozone en concentration connue et contrôlée. Ce dispositif expérimental a été mis en œuvre pour étudier l'oxydation par l'ozone du naphthalène piégé dans le tube. Nous avons pu constater que la réaction se faisait selon une cinétique du pseudo-premier ordre par rapport au naphthalène. Nous avons déterminé une constante cinétique  $k_{O_3ads}$  qui nous a permis d'estimer l'importance de la dégradation survenue dans le tube dénudeur lors de nos campagnes de terrain. Cette dégradation est faible par rapport aux incertitudes de prélèvement : elle ne dépasse pas 8 % dans les conditions rencontrées lors de nos campagnes de terrains. Aussi le naphthalène semble peu sensible aux artefacts de réactivité à l'ozone lorsqu'il est piégé par le tube dénudeur dans des conditions atmosphériques classiques, ce qui valide la mesure de ce composé gazeux par le tube dénudeur.

Nous avons également réalisé une étude de la partition gaz-particule des HAP avec le tube dénudeur. Nous avons pu obtenir la relation  $\log K_p = m_r \log P^\circ_L + b_r$  et comparer nos résultats pour  $m_r$  et  $b_r$  avec ceux d'un préleveur conventionnel utilisé simultanément sur certaines campagnes de terrain et avec des données de la littérature. Globalement ils sont compris dans les mêmes intervalles, ce qui semble indiquer que pour les HAP semi-volatils, l'utilisation d'un système conventionnel haut-volume pour étudier la partition gaz-particule n'est pas à proscrire. Au sein de notre jeu de données nous avons recherché l'influence de facteurs environnementaux sur la partition. Parmi les données environnementales disponibles seule l'humidité relative semble avoir un effet sur  $m_r$ , probablement en raison d'une faible affinité des HAP légers pour la phase particulaire hydratée.

Les résultats obtenus lors des campagnes de terrain nous amènent à recommander de prêter une attention particulière à la fiabilité des études de HAP quand les mesures ont été effectuées à l'aide d'un préleveur conventionnel, en particulier à proximité des sources, car ce type de préleveur peut induire une sous estimation des HAP particulaires de plus de 80% pour certains composés et particulièrement le benzo(a)pyrène, qui a été choisi comme représentant du niveau des HAP par l'union européenne (directive n°2004/107/CE).



Ainsi notre principale conclusion est qu'il apparaît essentiel de protéger le filtre durant le prélèvement pour empêcher l'évolution de l'aérosol collecté, en utilisant un tube dénudeur pour supprimer les oxydants du flux d'air, plutôt que d'essayer de quantifier l'artefact afin d'appliquer un facteur correctif qui dépend de trop de paramètres (niveaux d'oxydants, température, humidité relative, nature de l'aérosol, origine et âge des masses d'air). Dans le cadre d'études ne s'intéressant qu'à la fraction particulaire des HAP (et, plus généralement, des composés organiques), l'utilisation d'un dispositif dénudeur conçu spécialement pour retirer les oxydants gazeux (par exemple, revêtement de  $\text{KNO}_2$ ...) paraît plus simple que celle du tube dénudeur décrit dans cette étude. En revanche, pour toute étude s'intéressant à la fois aux phases gazeuse et particulaire, l'utilisation du tube revêtu de résine XAD-4, bien que contraignante d'utilisation, demeure la plus fiable. Néanmoins, pour achever le travail de validation du tube dénudeur pour la phase gazeuse, en complément de l'étude initiée dans ce travail, il serait nécessaire maintenant de tester la réactivité sur le tube des HAP volatils plus réactifs que le naphthalène, vis-à-vis de l'ozone (Cf. paragraphe 1.2.3.2), comme l'acénaphène ou l'acénaphthylène. L'étude de réactivité devrait aussi être étendue à d'autres oxydants comme les oxydes d'azote.

Enfin le développement d'instruments pour améliorer la connaissance des propriétés physicochimiques des particules (taille, surface, composition chimique...) est plus qu'essentiel si l'on souhaite avancer efficacement dans l'étude de la partition gaz-particule des composés organiques semi-volatils en général et des HAP en particulier.

# BIBLIOGRAPHIE

- Afsset, E. Nerrière, C. Boudet, S. Cassadou, H. Desqueyroux, P. Glorennec, S. Medina, E. Nerrière, J. F. Viel and D. Zmirou-Navier (2004). Impact sanitaire de la pollution atmosphérique urbaine. Estimation de l'impact lié à l'exposition chronique aux particules fines sur la mortalité par cancer du poumon et par maladies cardio-respiratoires en 2002 avec projections d'ici 2020, Agence française de sécurité sanitaire environnementale: 95.
- Albinet, A., E. Leoz-Garzianda, J.-L. Besombes, N. Marchand and J.-L. Jaffrezo "Influence of road traffic on PAH concentrations and profiles in two French alpine valleys." Atmospheric Environment **Submitted**.
- Allen, J. O. (1997). Atmospheric partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and oxygenated PAH. Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology: 346.
- Allen, J. O., A. F. Sarofim and K. A. Smith (1997). "A critical evaluation of two proposed atmospheric partitioning mechanisms, adsorption and absorption, using atmospheric data for polycyclic aromatic hydrocarbons." Journal of Aerosol Science **28**(1): S335-S336.
- Alves, C. A., C. Pio and A. C. Duarte (2000). "Particulate size distributed organic compounds in a forest atmosphere." Environmental Science & Technology **34**(20): 4287-4293.
- Appel, B. R., W. Cheng and F. Salaymeh (1989). "Sampling of carbonaceous particles in the atmosphere-II." Atmospheric Environment **23**(10): 2167-2175.
- ASCOPARG and COPARLY (2004). Programme pilote de surveillance des HAP dans l'air ambiant: 27.
- Atkinson, R. and S. M. Aschmann (1986). "Kinetics of the reactions of naphthalene, 2-methylnaphthalene, and 2,3-dimethylnaphthalene with OH radicals and with O<sub>3</sub> at 295 ± 1 K." International Journal of Chemical Kinetics **18**: 837-846.
- Atkinson, R. and S. M. Aschmann (1988). "Kinetics of the reaction of acenaphthène and acénaphthylène and structurally-related aromatic compounds with OH and NO<sub>3</sub> radicals, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and O<sub>3</sub> at 296 ± 2 K." International Journal of Chemical Kinetics **20**.
- Atkinson, R., S. M. Aschmann and J. N. Pitts, JR. (1984). "Kinetics of the reactions of naphthalene and biphenyl with OH radicals and with O<sub>3</sub> at 294 ± 1 K." Environmental Science & Technology **18**(2): 110-113.
- Aymoz, G. (2005). Etude de la fraction carbonée de l'aérosol atmosphérique à Chamonix et St Jean de Maurienne: évolutions saisonnières, sources et caractéristiques chimiques. Grenoble, Université J. Fourier: 258 pp.
- Baek, S. O., R. A. Field, M. E. Goldstone, P. W. W. Kirk, J. N. Lester and R. Perry (1991). "A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior." Water, Air and Soil Pollution **60**: 279-300.
- Baek, S. O., M. E. Goldstone, P. W. W. Kirk, J. N. Lester and R. Perry (1991). "Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere." Chemosphere **22**: 503-520.
- Beckmann, C., G. Israël and K. Mollenhauer (1989). "Artifact formation of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons during diesel soot sampling on teflon coated glass fiber filters." Journal of Aerosol Science **20**(8): 1385-1388.

- Behymer, T. D. and R. A. Hites (1985). "Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates." Environmental Science & Technology **19**: 1004-1006.
- Behymer, T. D. and R. A. Hites (1988). "Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash." Environmental Science & Technology **22**: 1311-1319.
- Berico, M., A. Luciani and M. Formignani (1997). "Atmospheric aerosol in an urban area--measurements of TSP and PM10 standards and pulmonary deposition assessments." Atmospheric Environment **31**(21): 3659-3665.
- Besombes, J.-L., A. Maitre, O. Patissier, N. Marchand, N. Chevron, M. Stoklov and P. Masclet (2001). "Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator." Atmospheric Environment **35**: 6093-6104.
- Brasseur, A.-L. (1999). Développement d'une méthodologie pour l'étude de l'évolution chimique des hydrocarbures aromatiques polycycliques associés aux particules issues de combustion. Cas particulier des particules diesel. Sciences de l'environnement. Paris, Université Paris VII - Denis Diderot: 211.
- Broddin, G., W. Cautreels and K. Van Cauwenberghe (1980). "On the aliphatic and polyaromatic hydrocarbon levels in urban and background aerosols from Belgium and the Netherlands." Atmospheric Environment (1967) **14**(8): 895-910.
- Brorström, E., P. Grennfelt and A. Lindskog (1983). "The effect of nitrogen dioxide and ozone on the decomposition of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons during sampling from atmosphere." Atmospheric Environment **17**(3): 601-605.
- Buehler, S. S., I. Basu and R. A. Hites (2001). "A comparison of PAH, PCB, and pesticide concentration in air at two rural sites on Lake Superior." Environmental Science & Technology **35**: 2417-2422.
- Butler, J. D. and P. Crossley (1981). "Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles." Atmospheric Environment **15**: 91-94.
- Chang, K.-F., G.-C. Fang, J.-C. Chen and Y.-S. Wu (2006). "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Asia: A review from 1999 to 2004." Environmental Pollution **142**(3): 388-396.
- Chiu, C. P., Y. S. Lin and B. H. Chen (1997). "Comparison of GC-MS and HPLC for overcoming matrix interferences in the analysis of PAHs in smoked food." Chromatographia **44**: 497-504.
- CITEPA, J.-P. Chang, J.-P. Fontelle, L. Serveau, A. Druart, N. Allemand, B. Oudart, S. Beguier, N. Audoux, G. Gaborit, J. Vincent, M.-X. Wauquiez, S. Sambat and Y. Martinet (2006). Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France – Séries sectorielles et analyses étendues. Paris, CITEPA: 247.
- Conde, F. J., J. H. Ayala, A. M. Afonso and V. Gonzalez (2004). "Optimization of a sampling method to determine polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke from incomplete biomass combustion." Analytica Chimica Acta **524**(1-2): 287-294.
- Coutant, R. W., P. J. Callahan, M. R. Kuhlman and R. G. Lewis (1989). "Design and performance of a high-volume compound annular denuder." Atmospheric Environment **23**(10): 2205-2211.
- Crimmins, B. S. and J. E. Baker "Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter." Atmospheric Environment **In Press**, **Corrected Proof**.

- Dabestani, R. and N. Ivanov (1999). "Invited review. A compilation of physical, spectroscopic, and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons." Photochemistry and photobiology **70**: 10-34.
- Dachs, J. and S. J. Eisenreich (2000). "Adsorption onto aerosol soot carbon dominates gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons." Environmental Science & Technology **34**: 3690-3697.
- Dallarosa, J. B., E. C. Teixeira, M. Pires and J. Fachel (2005). "Study of the profile of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles (PM10) using multivariate methods." Atmospheric Environment **39**(35): 6587-6596.
- de Abrantes, R., J. V. de Assuncao and C. R. Pesquero (2004). "Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty diesel vehicles exhaust." Atmospheric Environment **38**(11): 1631-1640.
- Didyk, B. M., B. R. T. Simoneit, L. Alvaro Pezoa, M. Luis Riveros and A. Anselmo Flores (2000). "Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization." Atmospheric Environment **34**(8): 1167-1179.
- Dunstan, T. D. J., R. F. Mauldin, Z. Jinxian, A. D. Hipps, E. L. Wehry and G. Mamantov (1989). "Adsorption and photodegradation of pyrene on magnetic, carbonaceous, and mineral subfractions of coal stack ash." Environmental Science & Technology **23**: 303-308.
- Duran, A., M. Carmona and J. M. Monteagudo (2004). "Modelling soot and SOF emissions from a diesel engine." Chemosphere **56**(3): 209-225.
- Esteve, W., H. Budzinski and E. Villenave (2004). "Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO<sub>2</sub> and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1-2 [μ]m calibrated graphite particles." Atmospheric Environment **38**(35): 6063-6072.
- Esteve, W., H. Budzinski and E. Villenave (2006). "Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO<sub>2</sub> and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a." Atmospheric Environment **40**(2): 201-211.
- Fan, Z., D. Chen, P. Birla and R. M. Kamens (1995). "Modeling of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon formation and decay in the atmosphere." Atmospheric Environment **29**(10): 1171-1181.
- Fernandez, P., J. O. Grimalt and R. M. Vilanova (2002). "Atmospheric gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in high mountain regions of Europe." Environmental Science & Technology **36**: 1162-1168.
- Finizio, A., D. MacKay, T. Bidleman and T. Harner (1997). "Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosol." Atmospheric Environment **31**(15): 2289-2296.
- Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts, JR. (1986). Atmospheric Chemistry: fundamentals and experimental techniques. New-York, John Wiley & Sons.
- Fraser, M. P., G. R. Cass and B. R. T. Simoneit (1998). "Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel." Environmental Science & Technology **32**(14): 2051-2060.

- Galarneau, E., T. F. Bidleman and P. Blanchard (2006). "Seasonality and interspecies differences in particle/gas partitioning of PAHs observed by the Integrated Atmospheric Deposition Network (IADN)." Atmospheric Environment **40**(1): 182-197.
- Galarneau, E., T. Harner, M. Shoeib, M. Kozma and D. Lane (2006). "A preliminary investigation of sorbent-impregnated filters (SIFs) as an alternative to polyurethane foam (PUF) for sampling gas-phase semivolatile organic compounds in air." Atmospheric Environment **40**(29): 5734-5740.
- GIEC (2001). Bilan 2001 des changements climatiques: Les éléments scientifiques, OMM et PNUE.
- Goss, K.-U. (1997). "Comment on "Particle/Gas concentrations and distribution of PAHs in the atmosphere of southern Chesapeake Bay"." Environmental Science & Technology **31**: 3736-3737.
- Goss, K.-U. and S. J. Eisenreich (1996). "Adsorption of VOCs from the gas phase to different minerals and mineral mixture." Environmental Science & Technology **30**: 2135-2142.
- Goss, K.-U. and S. J. Eisenreich (1997). "Sorption of volatile organic compounds to particles from a combustion source at different temperatures and relative humidities." Atmospheric Environment **31**(17): 2827-2834.
- Gratz, L. D., S. T. Bagley, D. G. Leddy, J. H. Johnson, C. Chiu and P. Stommel (2000). "Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GC/MS: analysis of PAH compounds present in diesel exhaust." Journal of Hazardous Materials **74**(1-2): 37-46.
- Grosjean, D., K. Fung and J. Harrison (1983). "Interaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with atmospheric pollutants." Environmental Science & Technology **17**: 673-679.
- Guha, S., P. R. Jaffé and C. A. Peters (1998). "Solubilization of PAH mixtures by a nonionic surfactant." Environmental Science & Technology **32**(7): 930-935.
- Gundel, L. A. and D. A. Lane (1999). Sorbent-coated diffusion denuders for direct measurement of gas/particle partitioning by semi-volatile organic compounds. Gas and particle phase measurements of atmospheric organic compounds. D. A. Lane, Gordon and Breach Science Publishers: 287-332.
- Gundel, L. A., V. C. Lee, K. R. R. Mahanama, R. K. Stevens and J. M. Daisey (1995). "Direct determination of the phase distributions of semi-volatile polycyclic aromatic hydrocarbons using annular denuders." Atmospheric Environment **29**(14): 1719-1733.
- Gundel, L. A., K. R. R. Mahanama and J. M. Daisey (1995). "Semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental tobacco smoke: cleanup, speciation and emission factors." Environmental Science & Technology **29**(6): 1607-1614.
- Gustafson, K. E. and R. M. Dickhut (1997). "Particle/Gas concentration and distributions of PAHs in the atmosphere of southern Chesapeake Bay." Environmental Science & Technology **31**: 140-147.
- Halsall, C. J., L. A. Barrie, P. Fellin, D. C. G. Muir, B. N. Billeck, L. Lockhart, F. Y. Rovinsky, E. Y. Kononov and B. Pastukhov (1997). "Spatial and temporal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Arctic atmosphere." Environmental Science & Technology **31**(12): 3593-3599.

- Harner, T. and T. F. Bidleman (1998). "Octanol-Air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air." Environmental Science & Technology **32**: 1494-1502.
- Harrison, R. M. and M. Jones (1995). "The chemical composition of airborne particles in the UK atmosphere." Science of The Total Environment **168**(3): 195-214.
- Heemken, O. P., N. Theobald and B. W. Wenclaviak (1997). "Comparison of ASE and SFE with soxhlet, sonication, and methanolic saponification extractions for the determination of organic micropollutants in marine particulate matter." Analytical Chemistry **69**: 2171-2180.
- Helmig, D. (1997). "Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases." Atmospheric Environment **31**(21): 3635-3651.
- Hunt, G. and N. Pangaro (1982). "Potential contamination from the use of synthetic adsorbents in air sampling procedures " Analytical Chemistry **54**: 369-372.
- Ishiguro, T., Y. Takatori and K. Akihama (1997). "Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: First observation of inner core and outer shell." Combustion and Flame **108**(1-2): 231-234.
- Jang, M. and R. M. Kamens (1998). "A thermodynamic approach for modeling partitioning of semivolatile organic compounds on atmospheric particulate matter : humidity effects." Environmental Science & Technology **32**: 1237-1243.
- Jang, M. and S. R. McDow (1997). "Products of benzo(a)anthracene photodegradation in the presence of known organic constituents of atmospheric aerosols." Environmental Science & Technology **31**: 1046-1053.
- Jenkins, B. M., D. A. Jones, S. Q. Turn and R. B. Williams (1996). "Particle concentrations, gas-particle partitioning, and species intercorrelations for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emitted during biomass burning." Atmospheric Environment **30**(22): 3825-3835.
- Kamens, R., Z. Guo, J. N. Fulcher and D. A. Bell (1988). "Influence of humidity, sunlight and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles." Environmental Science & Technology **22**(1): 103-108.
- Kamens, R. M., J. Guo, Z. Guo and S. R. McDow (1990). "Polynuclear aromatic hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on atmospheric particles." Atmospheric Environment **24A**(5): 1161.
- Kasparian, J., E. Frejafon, P. Rambaldi, J. Yu, B. Vezin, J. P. Wolf, P. Ritter and P. Viscardi (1998). "Characterization of urban aerosols using sem-microscopy, X-ray analysis and Lidar measurements." Atmospheric Environment **32**(17): 2957-2967.
- Kaupp, H. and M. S. McLachlan (1999). "Gas/Particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAHs." Chemosphere **38**(14): 3411-3421.
- Kaupp, H. and G. Umlauf (1992). "Atmospheric gas-particle partitioning of organic compounds: Comparison of sampling methods." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **26**(13): 2259-2267.
- Kavouras, I. G., J. Lawrence, P. Koutrakis, E. G. Stephanou and P. Oyola (1999). "Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts." Atmospheric Environment **33**(30): 4977-4986.

- Kendall, M., R. S. Hamilton, J. Watt and I. D. Williams (2001). "Characterisation of selected speciated organic compounds associated with particulate matter in London." Atmospheric Environment **35**(14): 2483-2495.
- Lane, D. A. and L. A. Gundel (1996). "Gas and particle sampling of airborne polycyclic aromatic compounds." Polycyclic Aromatic Compounds **9**: 67-74.
- Lane, D. A., N. D. Johnson, S. C. Barton, G. H. S. Thomas and W. H. Schroeder (1988). "Development and evaluation of a novel gas and particle sampler for semivolatile chlorinated organic compound in ambient air." Environmental Science & Technology **22**: 941-947.
- Lane, D. A., N. D. Johnson, M.-J. J. Hanley, W. H. Schroeder and D. T. Ord (1992). "Gas- and particle-phase concentrations of  $\alpha$ -hexachlorocyclohexane,  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane and hexachlorobenzene in Ontario air." Environmental Science & Technology **26**(1): 126-132.
- Ledesma, E. B., M. A. Kalish, P. F. Nelson, M. J. Wornat and J. C. Mackie (2000). "Formation and fate of PAH during the pyrolysis and fuel-rich combustion of coal primary tar." Fuel **79**: 1801-1814.
- Lee, H. K. (1995). "Recent applications of gas and high-performance liquid chromatographic techniques to the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates." Journal of Chromatography A **710**(1): 79-92.
- Lee, J. J., K.-L. Huang, Y. Y. Yu and M. S. Chen (2004). "Laboratory retention of vapor-phase PAHs using XAD adsorbents." Atmospheric Environment **38**(36): 6185-6193.
- Lee, W.-M. G. and L.-Y. Tsay (1994). "The partitioning model of polycyclic aromatic hydrocarbon between gaseous and particulate (PM<sub>10</sub> $\mu$ ) phases in urban atmosphere with high humidity." The Science of the Total Environment **145**: 163-171.
- Leoz-Garzianda, E., M.-P. Strub and M. Ramel (2004). Essai interlaboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, INERIS: 42.
- Lin, Y.-C., W.-J. Lee and H.-C. Hou (2006). "PAH emissions and energy efficiency of palm-biodiesel blends fueled on diesel generator." Atmospheric Environment **40**(21): 3930-3940.
- Liu, Y., M. Sklorz, J. Schnelle-Kreis, J. Orasche, T. Ferge, A. Kettrup and R. Zimmermann (2006). "Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in ambient aerosol: Evaluation of sampling artefact." Chemosphere **62**(11): 1889-1898.
- Lohmann, R., T. Harner, G. O. Thomas and K. C. Jones (2000). "A comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs and PAHs." Environmental Science & Technology **34**: 4943-4951.
- Lohmann, R. and G. Lammel (2004). "Adsorptive and absorptive contributions to the gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons: state of knowledge and recommended parametrization for modeling." Environmental Science & Technology **38**(14): 3793-3803.
- Loiselle, S. A., F. J. Offerman and A. T. Hodgson (1991). "Development of an indoor air sampler for polycyclic aromatic compounds." Indoor air **2**: 191-210.
- Mader, B. T. and J. F. Pankow (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**(28): 4879-4887.
- Mahanama, K. R., L. A. Gundel and J. M. Daisey (1994). "Selective fluorescence detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental tobacco smoke and other airborne particles." International Journal of Environmental Analytical Chemistry **56**: 289-309.
- Mantis, J., A. Chaloulakou and C. Samara (2005). "PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece." Chemosphere **59**(5): 593-604.
- Marchand, N. (2003). Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique : cas de deux vallées alpines (Chamonix et Maurienne) et développement analytique. Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement. Chambéry, Université de Savoie: 339.
- Marchand, N., J.-L. Besombes, N. Chevron, P. Masclet, G. Aymoz and J.-L. Jaffrezo (2004). "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns." Atmospheric Chemistry and Physics **4**: 1167-1181.
- Marr, L. C., T. W. Kirchstetter, R. A. Harley, A. H. Miguel, S. V. Hering and S. K. Hammond (1999). "Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions." Environmental Science & Technology **33**(18): 3091-3099.
- Masclet, P., K. Nikolaou and G. Mouvier (1982). "Optimisation d'une méthode d'échantillonnage et d'analyse des hydrocarbures polyaromatiques dans l'air , sur des prélèvements d'une heure." Pollution Atmosphérique: 175-184.
- Mastral, A. M. and M. S. Callén (2000). "A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation." Environmental Science & Technology **34**(15): 3051-3057.
- McDow, S. R. (1999). Sampling artefact errors in gas/particle partitioning measurements. Gas and particle phase measurements of atmospheric organic compounds. D. A. Lane, Gordon and Breach Science Publishers: 105-126.
- McDow, S. R. and J. J. Huntzicker (1990). "Vapor adsorption artifact in the sampling of organic aerosol. Face velocity effects." Atmospheric Environment **24A**(10): 2563-2571.
- McDow, S. R., Q.-r. Sun, M. Vartiainen, Y.-s. Hong, Y.-l. Yao, T. Fister, R.-q. Yao and R. M. Kamens (1994). "Effect of composition and state of organic components on polycyclic aromatic hydrocarbon decay in atmospheric aerosols." Environmental Science & Technology **28**: 2147-2153.
- McMurry, P. H. (2000). "A review of atmospheric aerosol measurement." Atmospheric Environment **34**: 1959-1999.
- Menichini, E., F. Monfredini and F. Merli (1999). "The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993-1998." Atmospheric Environment **33**(23): 3739-3750.
- Miège, C., J. Dugay and H. M. C. (1998). "Optimization and validation of solvent and supercritical-fluid extraction for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection." Journal of Chromatography A **823**: 219-230.
- Mmerekki, B. T., D. J. Donaldson, J. B. Gilman, T. L. Eliason and V. Vaida (2004). "Kinetics and products of the reaction of gas-phase ozone with anthracene adsorbed at the air-aqueous interface." Atmospheric Environment **38**(36): 6091-6103.

- Naumova, Y. Y., S. J. Eisenreich, B. J. Turpin, C. P. Weisel, M. T. Morandi, S. D. Colome, L. A. Totten, T. H. Stock, A. M. Winer, S. Alimokhtari, J. Kwon, D. Shendell, J. Jones, S. Maberti and S. J. Wall (2002). "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the indoor and outdoor air of three cities in the U.S." Environmental Science & Technology **36**(12): 2552-2559.
- Nielsen, T. (1984). "Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward nitrating species." Environmental Science & Technology **18**: 157-163.
- Nikolaou, K., P. Masclet and G. Mouvier (1984). "Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere -- A critical review." The Science of The Total Environment **32**(2): 103-132.
- Offenberg, J. H. and J. E. Baker (1999). "Aerosol size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and over-water atmospheres." Environmental Science & Technology **33**: 3324-3331.
- Okuda, T., D. Naoi, M. Tenmoku, S. Tanaka, K. He, Y. Ma, F. Yang, Y. Lei, Y. Jia and D. Zhang (2006). "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the aerosol in Beijing, China, measured by aminopropylsilane chemically-bonded stationary-phase column chromatography and HPLC/fluorescence detection." Chemosphere **65**(3): 427-435.
- Paasivirta, J., S. Sinkkonen, P. Mikkelsen, T. Rantio and F. Wania (1999). "Estimation of vapor pressures, solubilities and Henry's law constant s of selected persistent organic pollutants as functions of temperature." Chemosphere **39**(5): 811-832.
- Pankow, J. F. (1987). "Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere." Atmospheric Environment (1967) **21**(11): 2275-2283.
- Pankow, J. F. (1993). "A simple box model for the annual cycle of partitioning of semi-volatile organic compounds between the atmosphere and the earth's surface." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **27**(7): 1139-1152.
- Pankow, J. F. (1994). "An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere." Atmospheric Environment **28**(2): 185-188.
- Pankow, J. F. and T. F. Bidleman (1991). "Effects of temperature, TSP and per cent non-exchangeable material in determining the gas-particle partitioning of organic compounds." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **25**(10): 2241-2249.
- Pankow, J. F. and T. F. Bidleman (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. Part A. General Topics **26**(6): 1071-1080.
- Park, S. S., Y. J. Kim and C. H. Kang (2002). "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea." Atmospheric Environment **36**(17): 2917-2924.
- Peltonen, K. and T. Kuljukka (1995). "Air sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons." Journal of Chromatography A **710**(1): 93-108.
- Peters, A. J., D. A. Lane, L. A. Gundel, G. L. Northcott and K. C. Jones (2000). "A comparison of high volume and diffusion denuder samplers for measuring semivolatile organic compounds in the atmosphere." Environmental Science & Technology **34**: 5001-5006.
- Peters, J. and B. Seifert (1980). "Losses of benzo(a)pyrene under the conditions high-volume sampling." Atmospheric Environment **14**: 117-119.

- Pineiro-Iglesias, M., G. Grueiro-Noche, P. Lopez-Mahia, S. Muniategui-Lorenzo and D. Prada-Rodriguez (2004). "Assessment of methodologies for airborne BaP analysis." Science of The Total Environment **334-335**: 377-384.
- Pitts, J. N. J., H.-R. Paur, B. Zielinska, J. Arey, A. M. Winer, T. Ramdahl and V. Mejia (1986). "Factors influencing the reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on filters and ambient POM with ozone." Chemosphere **15**(6): 675-685.
- Pitts, J. N. J., B. Zielinska, J. A. Sweetman, R. Atkinson and A. M. Winer (1985). "Reactions of adsorbed pyrene and perylene with gaseous N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> under simulated atmospheric conditions." Atmospheric Environment **19**(6): 911-915.
- Pöschl, U., T. Letzel, C. Schauer and R. Niessner (2000). "Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot aerosol particles." Journal of Aerosol Science **31**(Supplement 1): 1031-1032.
- Pöschl, U., T. Letzel, C. Schauer and R. Niessner (2001). "Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol coated with benzo(a)pyrene: O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O adsorption, benzo(a)pyrene degradation and atmospheric implications." Journal of Physical Chemistry A **105**: 4029-4041.
- Possanzini, M., V. Di Palo, P. Gigliucci, M. C. T. Sciano and A. Cecinato (2004). "Determination of phase-distributed PAH in Rome ambient air by denuder/GC-MS method." Atmospheric Environment **38**(12): 1727-1734.
- Possanzini, M., A. Febo and A. Liberti (1983). "New design of a high performance denuders for sampling of atmospheric pollutants." Atmospheric Environment **17**(12): 2605-2610.
- Ravindra, K., L. Bencs, E. Wauters, J. de Hoog, F. Deutsch, E. Roekens, N. Bleux, P. Berghmans and R. Van Grieken (2006). "Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities." Atmospheric Environment **40**(4): 771-785.
- Re-Poppi, N. and M. Santiago-Silva (2005). "Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande City, Brazil." Atmospheric Environment **39**(16): 2839-2850.
- Rogge, W. F., L. M. Hildemann, M. A. Mazureck and G. R. Cass (1993). "Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks." Environmental Science & Technology **27**(4): 636-651.
- Sanderson, E. G. and J.-P. Farant (2005). "Atmospheric size distribution of PAHs: evidence of a high-volume sampling artefact." Environmental Science & Technology **39**(19): 7631-7637.
- Sauret, N. (2002). Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les trois phases atmosphériques: incidences sur la contamination des écosystèmes. Chimie-Physique. Strasbourg, Université Louis Pasteur 211.
- Sauvain, V. Duc and Huynh (2001). "Development of an analytical method for the simultaneous determination of 15 carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic nitrogen heterocyclic compounds. Application to diesel particulates." Fresenius' Journal of Analytical Chemistry **371**(7): 966-974.
- Schantz, M. M., J. J. Nichols and S. A. Wise (1997). "Evaluation of pressurized fluid extraction for the extraction of environmental matrix reference materials." Analytical Chemistry **69**: 4210-4219.

- Schauer, C., R. Niessner and U. Pöschl (2003). "Polycyclic aromatics hydrocarbons in urban air particulate matter: decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts " Environmental Science & Technology **37**(13): 2861-2868.
- Schauer, J. J., M. P. Fraser, G. R. Cass and B. R. T. Simoneit (2002). "Source reconciliation of atmospheric gas-phase and particle-phase pollutant during a severe photochemical smog episode." Environmental Science & Technology **36**(17): 3806-3814.
- Schauer, J. J., M. J. Kleeman, G. R. Cass and B. R. T. Simoneit (1999). "Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C<sub>1</sub> through C<sub>30</sub> organic compounds from medium diesel trucks." Environmental Science & Technology **33**(10): 1578-1587.
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (1998). Atmospheric chemistry and physics. New-York, John Wiley & Sons, Inc.
- Simcik, M. F., T. P. Franz, H. Zhang and S. J. Eisenreich (1998). "Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: states of equilibrium." Environmental Science & Technology **32**(2): 251-257.
- Sitaras, I. E., E. B. Bakeas and P. A. Siskos (2004). "Gas/particle partitioning of seven volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in a heavy traffic urban area." Science of the Total Environment **327**: 249-264.
- Stephanou, E. G. (1992). "Biogenic and anthropogenic organic compounds in eolian particulates in the East Mediterranean region--I. Occurrence and origin." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **26**(15): 2821-2829.
- Subramanyam, V., K. T. Valsaraj, L. J. Thibodeaux and D. D. Reible (1994). "Gas-to-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban atmosphere." Atmospheric Environment **28**(19): 3083-3091.
- Sun, F., D. Littlejohn and M. D. Gibson (1998). "Ultrasonification 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.
- 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. Sciences de l'environnement. Marseille, Université de Provence - Aix-Marseille I.
- Temime-Roussel, B., A. Monod, C. Massiani and H. Wortham (2004). "Evaluation of an annular denuder for atmospheric PAH partitioning studies--2: evaluation of mass and number particle losses." Atmospheric Environment **38**(13): 1925-1932.
- Temime-Roussel, B., A. Monod, C. Massiani and H. Wortham (2004). "Evaluation of an annular denuder tubes for atmospheric PAH partitioning studies--1: evaluation of the trapping efficiency of gaseous PAHs." Atmospheric Environment **38**(13): 1913-1924.
- Temime, B., S. Francois, A. Monod and H. Wortham (2002). "An experimental set up of a PAH vapour generator and its use to test an annular denuder." Environmental Pollution **120**(3): 609-616.
- Tsapakis, M. and E. G. Stephanou (2003). "Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling." Atmospheric Environment **37**(35): 4935-4944.

- Turpin, B. J., J. J. Huntzicker and S. V. Hering (1994). "Investigation of organic aerosol sampling artifacts in the los angeles basin." Atmospheric Environment **28**(19): 3061-3071.
- Turpin, B. J., P. Saxena and E. Andrews (2000). "Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere : problems and prospects." Atmospheric Environment **34**: 2983-3013.
- UMEG and K. Huber (2002). Ozone cross-sensitivity by the immission measurements of suspended-particules accumulated benzo(a)pyrene. Karlsruhe, UMEG: 44.
- UNEP, K. Töpfer, S. Shrestha, M. Iyengararasan, V. Ramanathan, P. J. Crutzen and H. V. Nguyen (2002). The asian brown cloud: climate and other environmental impacts, UNEP et Center for Clouds, Chemistry and Climate.
- van Pul, W. A. J., F. A. A. M. de Leeuw, J. A. van Jaarsveld, M. A. van der Gaag and C. J. Sliggers (1998). "The potential for long-range transboundary atmospheric transport." Chemosphere **37**(1): 113-141.
- Van Vaeck, L. and K. Van Cauwenberghe (1984). "Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons on diesel particulate matter upon exposure to ppm levels of ozone." Atmospheric Environment **18**(2): 323-328.
- Van Vaeck, L., K. Van Cauwenberghe and J. Janssens (1984). "The gas-particle distribution of organic aerosol constituents: Measurement of the volatilisation artefact in Hi-Vol cascade impactor sampling." Atmospheric Environment (1967) **18**(2): 417-430.
- Venkataraman, C., G. Negi, S. Brata Sardar and R. Rastogi (2002). "Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol emissions from biofuel combustion." Journal of Aerosol Science **33**(3): 503-518.
- Venkataraman, C., S. Thomas and P. Kulkarni (1999). "Sizedistributions of polycyclic aromatic hydrocarbons - gas/particle partitioning to urban aerosols." Journal of Aerosol Science **30**(6): 759-770.
- Volekens, J. and D. Leith (2003). "Comparison of methods for measuring gas-particle partitioning of semivolatile compounds." Atmospheric Environment **37**: 3177-3188.
- Wang, G., L. Huang, S. Gao, S. Gao and L. Wang (2002). "Measurements of PM10 and PM2.5 in urban area of Nanjing, China and the assessment of pulmonary deposition of particle mass." Chemosphere **48**(7): 689-695.
- Wang, J., D. M. Lewis, V. Castranova, D. G. Frazer, T. Goldsmith, S. Tomblyn, J. Simpson, S. Stone, A. Afshari and P. D. Siegel (2001). "Characterization of Asphalt Fume Composition under Simulated Road Paving Conditions by GC/MS and Microflow LC/Quadrupole Time-of-Flight MS." Analytical Chemistry **73**(15): 3691-3700.
- Wheat, P. E. and M. A. Tumeo (1997). "Ultrasound induced aqueous polycyclic aromatic hydrocarbon reactivity." Ultrasonics Sonochemistry **4**(1): 55-59.
- Whitby, K. T. (1978). "The physical characteristics of sulphur aerosols." Atmospheric Environment **12**: 135-139.
- Winiwarter, W. (1989). "A calculation procedure for the determination of the collection efficiency in annular denuders." Atmospheric Environment **23**(9): 1997-2002.
- Wise, S. A., L. C. Sander and W. E. May (1993). "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography." Journal of Chromatography A **642**(1-2): 329-349.

- Wu, S.-P., S. Tao, Z.-H. Zhang, T. Lan and Q. Zuo (2005). "Distribution of particle-phase hydrocarbons, PAHs and OCPs in Tianjin, China." Atmospheric Environment **39**(38): 7420-7432.
- Yamasaki, H., K. Kuwata and H. Miyamoto (1982). "Effect of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons." Environmental Science & Technology **16**(4): 189-194.
- Yan, C., J. Chen, L. Huang, G. Ding and X. Huang (2005). "Linear free energy relationships on rate constants for the gas-phase reactions of hydroxyl radicals with PAHs and PCDD/Fs." Chemosphere **61**(10): 1523-1528.
- Yang, H.-H., C.-H. Tsai, M.-R. Chao, Y.-L. Su and S.-M. Chien (2006). "Source identification and size distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons during rice straw burning period." Atmospheric Environment **40**(7): 1266-1274.
- Zielinska, B. (2005). "Atmospheric transformation of diesel emissions." Experimental and Toxicologic Pathology **57**(Supplement 1): 31-42.

# LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Liste des HAP surveillés dans l'environnement selon les recommandations de l'US EPA (polluants prioritaires).	9
Figure I.2 : Exemple de profils d'émissions en HAP particuliers.	10
Figure I.3 : Les émissions de HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques).	11
Figure I.4 : Déposition des particules en fonction de leur diamètre dans les différentes parties du système respiratoire humain.	13
Figure I.5 : Présentation des différents modes de particules.	15
Figure I.6 : Association schématique des HAP à l'aérosol.	18
Figure I.7 : Schéma de fonctionnement d'un préleveur grand volume.	24
Figure I.8 : Schéma de fonctionnement d'un tube dénudeur.	25
Figure I.9 : Schéma des artefacts de prélèvement induits par un préleveur conventionnel.	32
Figure II.1 : Protocole analytique utilisé pour quantifier les HAP.	38
Photo II.1 : Porte filtre seul et préleveur dénudeur complet constitué du porte filtre et du tube dénudeur.	39
Figure II.2 : Comparaison des valeurs de HAP mesurées par les trois laboratoires.	46
Figure III.1 : Moyenne des $R_{HAP}$ des différentes campagnes.	57
Figure III.2 : Concentrations mesurées avec le préleveur dénudeur en fonction des concentrations mesurées avec le préleveur conventionnel.	58
Figure III.3 : Valeurs médianes de $R_{PAH}$ pour chaque composé et pour chaque campagne.	58
Figure III.4 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour tester l'impact du tube dénudeur sur un flux d'air chargé en ozone.	63
Figure III.5 : Concentration (ppb) en ozone en sortie du tube dénudeur en fonction de la quantité d'ozone en entrée du tube dénudeur ( $\mu\text{mol}$ ).	64
Figure III.6 : $R_{BghiP}$ (Rapport dénudeur/haut volume du benzo(ghi)pérylène), concentrations en ozone, en NO, en NO <sub>2</sub> et températures lors des différents prélèvements de la campagne POVA hiver 2003.	66
Figure III.7 : $R_{BghiP}$ (rapport du benzo(ghi)pérylène dénudeur/ haut volume), concentration en ozone, en NO, en NO <sub>2</sub> et températures lors des différents prélèvements de la campagne POVA été 2003.	67
Figure IV.1 : Nombre de quantifications en % du nombre total de prélèvements pour chaque HAP.	84



Figure IV.2 : Partition gaz-particule expérimentale (quantité en phase particulaire / quantité totale), composé par composé, en fonction de la pression de vapeur saturante du composé en surfusion $P^{\circ}_L$ .	88
Figure IV.3 : $\log K_p$ en fonction de $\log P^{\circ}_L$ pour les différents HAP.	89
Figure IV.4 : $\log K_p$ en fonction de $\log P^{\circ}_L$ HAP par HAP pour les mesures réalisées avec la ligne dénudeur (en haut) et avec la ligne conventionnelle (en bas).	91
Figure IV.5 : $\log K_p = f(1/T)$ pour l'ensemble des prélèvements (toutes les campagnes) à partir des mesures du préleveur dénudeur.	94
Figure IV.6 : $\log K_p = f(1/T)$ pour l'ensemble des prélèvements (toutes les campagnes) à partir des mesures du préleveur conventionnel.	95
Figure IV.7 : Dépendance de la pente $m_r$ en fonction de l'humidité relative mesurée lors du prélèvement.	106
Figure IV.8 : $\log K_p$ en fonction de $\log P^{\circ}_L$ pour les différents HAP semi volatil.	108
Figure IV.9 : Concentration en masse de carbone organique ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) en fonction de la concentration en masse de particules ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) lors de la campagne POVA hiver.	109
Figure V.1 : Montage du générateur de gaz étalon.	115
Figure V.2 : Schéma du système de génération par perméation.	116
Figure V.3 : Masse de naphthalène sublimée dans le flacon ( $T=40^{\circ}\text{C}$ ) en fonction du temps.	117
Figure V.4 : Schéma du nouveau générateur de naphthalène.	118
Figure V.5 : Etude de la stabilité du générateur d'ozone.	120
Figure V.6 : Système expérimental final, composé du banc à perméation pour générer le naphthalène gazeux et d'un système de génération d'ozone.	121
Figure V.7 : Etude de $k'_{\text{exp}} = \frac{1}{t} \times \ln\left(\frac{[Nap_{ads}]_0}{[Nap_{ads}]_t}\right)$ en fonction de la concentration en $\text{O}_3$ .	127
Figure V.8 : Comparaison entre les erreurs relatives de mesure lors des campagnes de terrains, et la dégradation calculée induite par l'ozone.	128

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Potentiel cancérigène des HAP d'après l'IARC.	12
Tableau I.2 : Estimation des temps de demie-vie des HAP gazeux à partir des cinétiques de dégradation déterminées expérimentalement.	19
Tableau I.3 : Facteurs influençant la dégradation du BaP associé à l'aérosol de combustion de bois.	20
Tableau I.4 : Temps de demi-vie (en heures) des HAP dégradés par photolyse sur différents supports d'adsorption.	21
Tableau II.1 : Programme de longueurs d'ondes d'excitation et d'émissions du fluorimètre pour l'analyse des HAP.	41
Tableau II.2 : Conditions expérimentales pour lesquels le tube dénudeur a été validé en laboratoire par Brice Temime.	43
Tableau III.1 : Récapitulatif des préleveurs mis en œuvre pendant les différentes campagnes et des principaux paramètres environnementaux relevés au cours des campagnes.	52
Tableau III.2 : Récapitulatif des protocoles opératoires utilisés par les différents laboratoires.	55
Tableau III.3 : Moyenne des blancs et écart type des blancs (en ng) pour les différentes campagnes de terrain.	56
Tableau III.4 : Echelle de volatilité et $R_{PAH}$ observés pour les composés étudiés.	60
Tableau III.5 : Matrice de corrélations (STATISTICA 6.1) appliquées à l'ensemble du jeu de données.	65
Tableau IV.1 : Nombre de données disponibles sur l'ensemble des campagnes de terrain.	86
Tableau IV.2 : Résultat des régressions linéaires pour $\log K_p = m/T + b$ dans différentes études.	97
Tableau IV.3 : Résultats par prélèvement de la régression linéaire $\log K_p = m_r \log P^{\circ}_L + b_r$ pour les différentes séries de HAP – ligne dénudeur.	100
Tableau IV.4 : Résultats par prélèvement de la régression linéaire $\log K_p = m_r \log P^{\circ}_L + b_r$ pour les différentes séries de HAP – préleveur conventionnel.	101
Tableau IV.5 : Résultat de la régression linéaire $\log K_p = m_r \log P^{\circ}_L + b_r$ de la littérature.	102
Tableau IV.6 : Corrélations entre différents paramètres environnementaux ( $\Delta T$ , OC/EC, HR, $\Sigma HAP$ ) et $m_r$ ou $b_r$ en fonction des différentes séries de HAP (mesures de la ligne dénudeur).	105
Tableau V.1 : Influence du passage de l'air dans les deux tubes (sans ozone).	123

Tableau V.2 : Récapitulatif des expériences de dégradation du naphthalène par l’ozone.	125
Tableau V.3 : Comparaison entre les quantités (en moles) d’ozone passées à travers le tube et de naphthalène (Nap) déposé sur les parois du tube.	125
Tableau V.4 : Résultats des expériences de dégradation du naphthalène par l’ozone.	126
Tableau V.5 : Constante cinétique d’oxydation du l’acénaphène gazeux, phénanthrène gazeux, naphthalène gazeux et particulaire (XAD-4) à $298 \pm 2$ K.	129

# ANNEXES

## Annexe I.1 : Caractéristiques physico-chimiques des HAP (Temime-Roussel 2002)

Les HAP sont à l'état solide à température ambiante, leur solubilité S dans l'eau est très faible.  $P^{\circ}_L$  est la pression de vapeur du composé en surfusion (Annexe IV.1), et  $K_{ow}$ .

**Tableau A.I.1. Caractéristiques physico-chimiques des HAP.**

HAP	Masse molaire <sup>(1)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	S <sup>(1)</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	$P^{\circ}_L$ <sup>(2)</sup> à 25°C (Pa)	$K_{ow}$ <sup>(1)</sup>
Naphtalène	128,19	31	33 <sup>(3)</sup>	2,34.10 <sup>3</sup>
Acénaphène	154,21	3,8	1,4 <sup>(3)</sup>	8,32.10 <sup>3</sup>
Acénaphthylène	152,20	16,1	4,1 <sup>(1)</sup>	1,10 <sup>4</sup>
Fluorène	166,20	1,9	5,7.10 <sup>-1</sup>	1,51.10 <sup>4</sup>
Phénanthrène	178,23	4,57	9,8.10 <sup>-2</sup>	1,7.10 <sup>3</sup>
Anthracène	178,23	4,5.10 <sup>-2</sup>	9,4.10 <sup>-2</sup>	3,5.10 <sup>4</sup>
Fluoranthène	202,26	2,6.10 <sup>-1</sup>	8,0.10 <sup>-3</sup>	1,7.10 <sup>5</sup>
Pyrène	202,26	1,3.10 <sup>-1</sup>	4,9.10 <sup>-3</sup>	1,5.10 <sup>5</sup>
Benz(a)anthracène	228,29	1,1.10 <sup>-2</sup>	3,2.10 <sup>-4</sup>	8,1.10 <sup>5</sup>
Chrysène	228,29	3,3.10 <sup>-3</sup>	2,9.10 <sup>-5</sup>	4,510 <sup>1</sup>
Benzo(b)fluoranthène	252,31	1,5.10 <sup>-3</sup>	2,6.10 <sup>-5</sup>	6,3.10 <sup>5</sup>
Benzo(k)fluoranthène	252,31	8.10 <sup>-4</sup>	2,4.10 <sup>-5</sup>	1.10 <sup>6</sup>
Benzo(a)pyrène	252,31	3,8.10 <sup>-3</sup>	1,3.10 <sup>-5</sup>	1.10 <sup>6</sup>
Dibenz(a,h)anthracène	278,35	6.10 <sup>-4</sup>	1,1.10 <sup>-6</sup>	3,2.10 <sup>6</sup>
Benzo(g,h,i)pérylène	268,35	2,6.10 <sup>-4</sup>	7,9.10 <sup>-7</sup>	–
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	276,33	–	1,2.10 <sup>-6</sup>	–

(1) (Dabestani et al. 1999); (2) (Offenberg et al. 1999); (3) (Allen et al. 1997).

**Annexe I.2 : Schémas des principales réactions dans un modèle de combustion des hydrocarbures et de formation des HAP (Duran et al. 2004).**

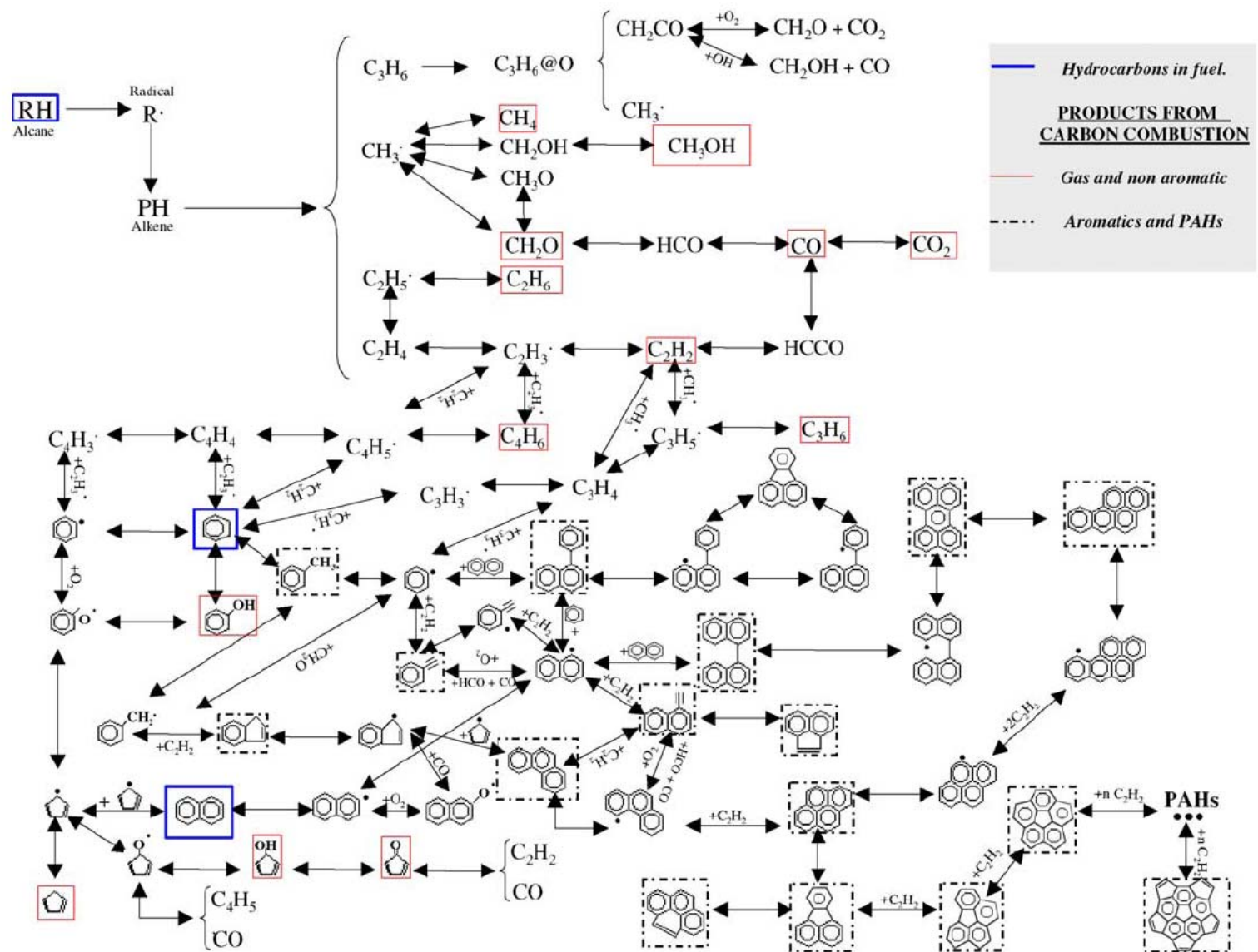


Figure A.1.1 : Schémas des principales réactions dans un modèle de combustion des hydrocarbures et de formation des HAP (Duran et al. 2004).



## Annexe II.1 : Traitement de la résine XAD-4 d'après Temime 2002

Avant chaque prélèvement, le tube dénudeur est enduit de résine amberlite XAD-4, un polymère styrène-divinylbenzène (surface spécifique :  $725 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , diamètre moyen des pores :  $50 \text{ \AA}$ ) (Rhom & Haas). Ce type d'amberlite a souvent été utilisé pour le piégeage des HAP gazeux atmosphériques (Loiselle et al. 1991; Fan et al. 1995; Gundel et al. 1995; Lane et al. 1996), principalement en raison de sa grande surface spécifique et de la bonne réversibilité du phénomène d'adsorption. Avant de pouvoir être appliquée sur les parois du tube dénudeur, cette résine, initialement conditionnée sous forme de billes de 0,3 à 1,2 mm de diamètre (Rhom & Haas) et contenant de nombreux contaminants (Hunt et al. 1982), doit être broyée puis intensivement nettoyée.

- *Broyage* : La résine est broyée au moyen d'un broyeur planétaire (Retsch GmbH). Cet appareil permet d'obtenir une granulométrie minimale théorique de  $1 \mu\text{m}$ . Les conditions de broyage sont les suivantes :

- Bol de 500 ml, Billes de 1 cm de diamètre,
- Temps de broyage de 6 heures,
- Quantité de résine broyée : 45 grammes.

La résine à l'issue de cette opération est une poudre très fine de diamètre inférieur à  $10 \mu\text{m}$ .

Cette opération a pour but d'augmenter la surface spécifique de la résine. En considérant le rapport surface/volume de particules de résine broyées ( $5 \mu\text{m}$ ) et non broyées ( $1 \text{ mm}$ ), l'opération de broyage permet d'augmenter d'un facteur 100 la surface des particules de la résine (Gundel et al. 1999). De plus, la poudre ainsi obtenue est bien mieux répartie et retenue sur les parois dépolies du tube.

- *Nettoyage* : Il a été mis en évidence dans la résine XAD-4, la présence de résidus monomères issus du procédé de fabrication et de mécanismes de dégradation de la structure polymère (Hunt et al. 1982; Gundel et al. 1995). Les composés caractéristiques de la contamination sont des dérivés alkylés du benzène, du styrène, du biphenyl et des HAP (les plus légers). Ces composés sont présents dans des proportions non négligeables, puisque de l'ordre de  $0,1\text{-}10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  pour certains d'entre eux (Hunt et Pangaro, 1982). Un nettoyage rigoureux de la résine avant son utilisation est donc impératif.

Dans un premier temps, plusieurs cycles de nettoyage au Soxhlet (acétone, acétonitrile, dichlorométhane) conformément aux recommandations de ces auteurs, ont été réalisés pour évacuer une fraction importante des contaminants. La résine est ensuite passée aux ultrasons (cyclohexane) pour éliminer la fraction de contaminants restante. Entre chaque cycle de nettoyage, le solvant est renouvelé après avoir été séparé de la résine par ultracentrifugation (Hettish universal, 3200 tours.min<sup>-1</sup>). De nombreux cycles de nettoyage sont nécessaires pour obtenir un blanc acceptable, c'est à dire une résine dont les niveaux de contaminants sont complètement négligeables comparés aux quantités piégées lors des prélèvements. La résine nettoyée est ensuite séchée sous flux d'azote (figure A.II.1). Pour accélérer le séchage, la résine est placée dans un bain thermostaté (température de 40-50°C). La propreté de la résine ainsi nettoyée est régulièrement vérifiée.

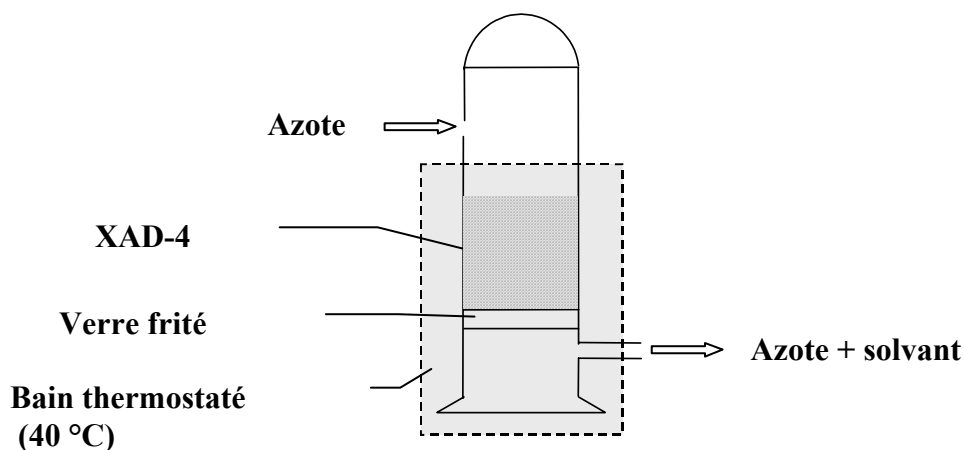


Figure A.II.1 : Protocole de séchage de la résine XAD-4, après traitement.

## Annexe II.2 : Application de la résine XAD-4 sur les parois du tube (Temime-Roussel 2002)

La quantité de résine appliquée sur les tubes dénudeurs est fonction de la surface totale formée par les parois des tubes dénudeurs. Pour les tubes mono-annulaires (utilisés pour les études en laboratoire, Cf. chapitre 5), la quantité est de 50 mg tandis que pour les tubes multi-annulaires (utilisés sur le terrain, Cf. chapitres 3 et 4), celle-ci est de 250 mg. Cette quantité a été déterminée à partir des travaux de Gundel *et al.* (Gundel et al. 1995). Avant d'être appliquée sur les parois intérieures du tube, la résine est mise en solution dans de l'hexane à raison de  $10 \text{ mg.ml}^{-1}$  et homogénéisée aux ultrasons pendant 5 minutes. Le mélange est alors réparti dans tout le tube par rotation et renversement des extrémités (bouchon Téflon) (figure A.II.2).

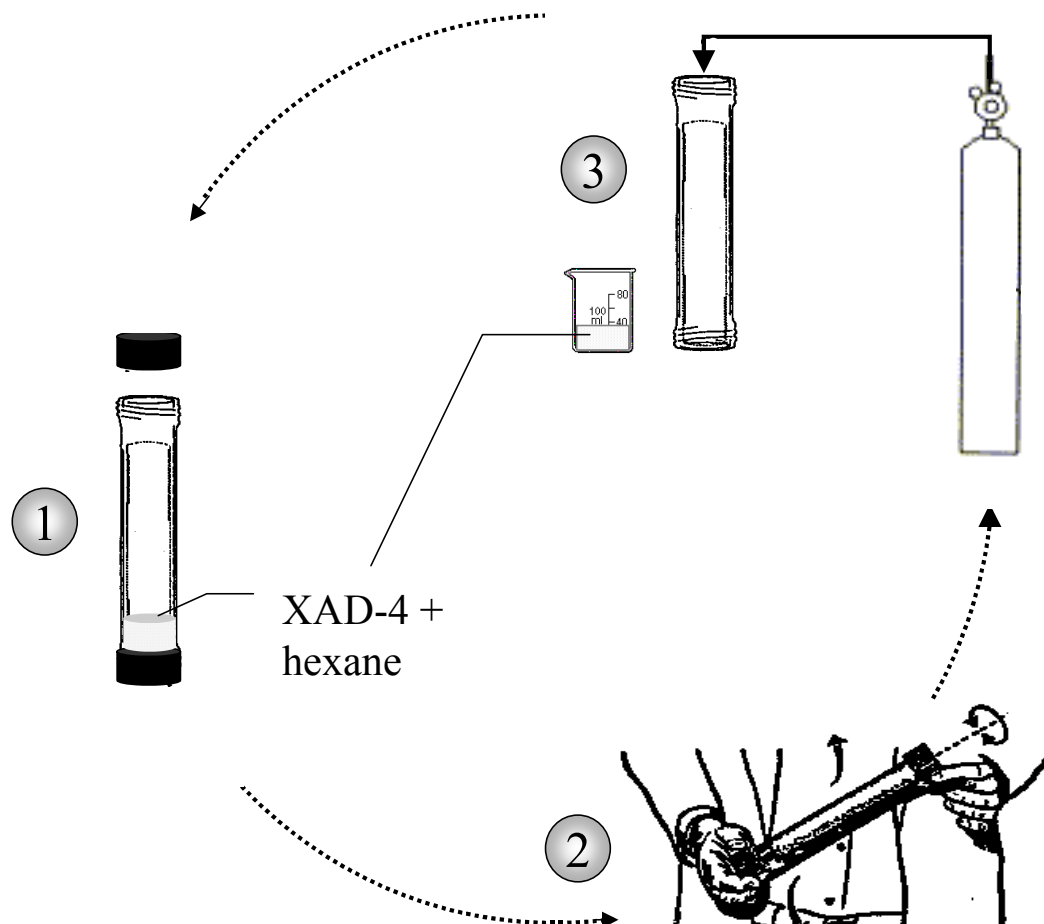


Figure A.II.2 Schéma d'application de la résine XAD-4 sur les parois du tube dénudeur.

Régulièrement, le mélange est récupéré dans un bêcher tandis que le tube dénudeur est séché par un flux d'azote.

L'opération d'application de la résine sur les parois du tube et de séchage est répétée jusqu'à ce que la totalité de l'hexane soit évaporée. Un flux d'azote est alors passé dans le tube pendant une minute afin d'éliminer toutes les particules de résine trop faiblement adsorbées.

La quantité de résine effectivement adsorbée est déterminée après utilisation du tube pour un prélèvement, extraction, et filtration de l'extrait. La quantité de résine récoltée sur la membrane filtrante est considérée comme étant la quantité de résine réellement adsorbée sur les tubes. Avant d'être pesée, la résine est placée sous étuve pour éliminer les traces de solvant (60 °C, 2 heures).

### **Annexe III.1 Mesures des HAP par le préleveur dénudeur : concentrations dans l'air**

Dans les tableaux suivants les valeurs sont en  $\text{ng.m}^{-3}$ . DL indique que le composé n'est pas détecté et QL que la valeur mesurée est inférieure à la limite de quantification.

CHAMONIX hiver 2003

date	début	15/1/03 8:15	15/1/03 12:20	15/1/03 16:32	15/1/03 20:32	16/1/03 7:55	16/1/03 11:58	16/1/03 16:09	16/1/03 20:00	17/1/03 8:00	17/1/03 14:00	17/1/03 20:08	18/1/03 8:00	18/1/03 15:05	18/1/03 20:00	
	fin	15/1/03 12:05	15/1/03 16:25	15/1/03 20:24	16/1/03 7:50	16/1/03 11:55	16/1/03 16:05	16/1/03 20:00	17/1/03 7:55	17/1/03 13:55	17/1/03 20:04	18/1/03 8:00	18/1/03 15:00	18/1/03 20:00	19/1/03 8:00	
GAZ	NAP	83,13	QL	351,94	QL	81,92	163,21	281,99	13,66	59,12	234,45	QL	49,08	QL	23,45	
	ACE	2,35	6,18	18,93	QL	2,32	4,68	11,30	QL	0,91	12,61	QL	1,39	QL	QL	
	FLU	4,27	QL	15,63	QL	4,21	9,94	14,40	QL	1,78	10,41	QL	2,52	QL	QL	
	PHE	QL	QL	43,37	QL	QL	31,63	45,49	QL	QL	28,89	QL	QL	QL	QL	
	ANT	1,26	QL	5,59	QL	1,24	2,51	7,20	QL	QL	3,72	QL	0,74	QL	QL	
	FLA	QL	QL	6,67	QL	QL	6,06	7,94	QL	QL	4,44	QL	QL	QL	QL	
	PYR	QL	QL	6,05	QL	QL	4,89	7,36	QL	QL	4,03	QL	QL	QL	QL	
	BaA	0,11	QL	0,13	QL	0,11	QL	QL	QL	QL	0,09	QL	QL	0,06	QL	0,12
	CHR	QL	QL	0,19	QL	QL	0,19	0,17	QL	QL	0,13	QL	QL	QL	QL	0,14
	BbF	QL	QL	0,14	QL	QL	QL	QL	QL	QL	0,09	QL	QL	QL	QL	0,15
	BkF	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	DL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	0,08
	BaP	QL	DL	1,75	QL	QL	QL	QL	QL	DL	1,16	QL	QL	QL	QL	
	DBA	DL	QL	QL	0,01	DL	QL	0,03	QL	QL	QL	0,01	DL	QL	0,03	
	BgP	DL	QL	0,22	QL	DL	QL	0,13	DL	QL	0,15	QL	DL	QL	0,07	
	IP	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	0,07	DL	DL	DL	DL	DL	DL	0,07

PARTICULE	NAP	QL	QL	QL	9,70	16,29	QL	QL	6,07	32,99	26,71	QL	16,91	QL	QL
	ACE	0,83	0,67	QL	0,58	0,91	QL	0,43	0,44	0,55	2,23	QL	0,86	0,34	QL
	FLU	1,58	0,79	0,60	0,74	1,41	0,69	0,75	0,60	11,39	2,86	QL	0,98	QL	QL
	PHE	QL	QL	QL	5,24	13,00	QL	QL	QL	9,42	8,96	QL	QL	QL	QL
	ANT	1,21	0,50	0,52	0,53	1,25	0,25	0,90	0,41	1,61	1,12	QL	1,30	0,52	QL
	FLA	9,23	3,37	5,55	3,63	8,29	4,18	6,83	2,26	12,04	5,79	QL	9,62	3,73	QL
	PYR	13,77	5,22	7,17	5,24	11,09	4,10	11,98	4,07	22,36	8,93	QL	19,03	5,42	QL
	BaA	5,35	1,36	1,62	2,19	5,24	1,16	2,63	1,36	7,24	5,96	QL	6,99	2,76	QL
	CHR	4,33	1,26	1,94	2,04	4,58	2,15	2,44	1,76	7,53	4,96	QL	5,46	2,29	QL
	BbF	4,75	1,04	1,75	2,66	5,50	2,27	2,67	2,30	7,91	5,67	QL	8,26	3,07	QL
	BkF	1,87	0,51	0,65	0,82	1,97	0,75	1,08	0,72	3,00	2,44	QL	2,53	1,03	QL
	BaP	26,73	10,13	6,16	12,70	27,08	5,81	13,08	11,04	44,41	48,11	DL	40,98	11,06	DL
	DBA	0,38	0,12	0,15	0,19	0,42	0,14	0,23	0,17	0,66	0,64	DL	0,48	0,19	DL
	BgP	10,59	2,97	3,35	3,26	8,02	3,20	4,78	2,74	13,69	9,79	DL	11,84	5,99	DL
	IP	2,94	0,72	0,95	1,00	2,56	0,92	1,61	0,93	2,49	2,86	DL	3,73	0,66	DL

		CHAMONIX hiver 2003									ORELLE hiver 2003					
date	début	19/1/03 8:05	19/1/03 14:03	19/1/03 20:03	20/1/03 8:25	20/1/03 14:10	20/1/03 20:02	21/1/03 8:02	21/1/03 14:10	24/1/03 8:16	24/1/03 14:05	24/1/03 20:00	25/1/03 13:45	25/1/03 20:20	26/1/03 8:15	
	fin	19/1/03 14:00	19/1/03 20:00	20/1/03 8:20	20/1/03 14:03	20/1/03 19:57	21/1/03 8:00	21/1/03 14:00	21/1/03 19:45	24/1/03 14:02	24/1/03 19:53	25/1/03 8:00	25/1/03 20:20	26/1/03 8:00	26/1/03 14:30	
GAZ	NAP	42,84	QL	28,30	59,93	314,28	99,48	QL	291,26	124,41	220,93	38,30	100,57	QL	52,10	
	ACE	QL	QL	1,06	QL	16,66	2,71	1,46	10,31	18,52	11,89	1,33	1,03	QL	1,47	
	FLU	1,47	QL	1,53	1,86	19,31	2,44	QL	14,02	10,69	9,81	1,39	3,16	QL	2,68	
	PHE	QL	QL	QL	QL	52,42	9,54	QL	39,82	58,81	27,23	6,47	13,75	QL	QL	
	ANT	QL	QL	0,38	QL	7,94	0,86	QL	5,55	1,38	3,51	QL	1,17	QL	0,79	
	FLA	QL	QL	QL	QL	9,25	3,51	QL	7,14	10,20	4,18	1,35	3,02	QL	QL	
	PYR	QL	QL	DL	QL	11,99	2,14	QL	8,06	4,95	3,80	QL	2,69	QL	QL	
	BaA	QL	QL	QL	QL	0,20	0,28	QL	0,21	0,08	0,08	0,04	0,08	QL	0,07	
	CHR	QL	QL	QL	QL	0,13	QL	QL	QL	0,17	0,12	QL	0,09	QL	QL	
	BbF	QL	QL	QL	QL	0,09	QL	QL	QL	QL	0,09	QL	QL	QL	QL	
	BkF	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	
	BaP	DL	QL	DL	DL	QL	QL	DL	QL	QL	1,10	DL	QL	QL	QL	
	DBA	DL	DL	DL	DL	0,02	0,01	DL	0,03	QL	QL	QL	DL	0,01	DL	
	BgP	QL	DL	DL	DL	0,09	DL	DL	QL	DL	0,14	DL	0,07	QL	DL	
	IP	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	0,05	DL	DL	

PARTICULE	NAP	22,25	QL	11,43	24,72	8,63	7,39	10,32	12,90	15,30	9,49	8,95	QL	QL	16,98
	ACE	0,60	0,39	0,88	0,65	0,44	0,53	1,14	0,41	0,86	0,69	0,54	0,34	0,35	0,59
	FLU	QL	0,48	1,33	0,67	0,63	0,52	1,04	QL	0,69	0,62	0,68	0,58	0,64	1,05
	PHE	QL	QL	5,44	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	4,84	QL	QL	QL
	ANT	0,99	0,42	0,68	1,37	0,72	0,35	0,60	0,43	0,20	0,27	0,49	0,26	0,22	0,44
	FLA	8,63	6,04	4,63	8,93	3,12	1,84	6,18	3,15	2,09	1,87	3,35	1,52	0,90	3,19
	PYR	15,86	7,72	6,95	17,29	6,49	2,28	7,30	6,23	1,85	1,93	4,84	1,97	1,23	4,59
	BaA	5,92	2,45	3,17	6,51	2,60	1,64	4,62	3,04	0,70	1,47	2,02	1,13	0,85	1,64
	CHR	5,84	4,05	2,90	5,76	1,98	1,43	5,94	2,64	1,10	1,53	1,88	1,15	0,94	1,69
	BbF	10,36	4,54	3,27	8,26	3,03	1,51	6,36	4,18	0,98	1,75	2,45	1,36	0,95	1,94
	BkF	2,97	1,55	1,41	2,74	0,95	0,54	2,01	1,31	0,34	0,61	0,76	0,51	0,44	0,71
	BaP	43,56	15,99	23,89	43,33	14,08	5,78	19,26	19,80	2,06	5,49	12,49	4,77	4,15	6,87
	DBA	0,53	0,27	0,34	0,54	0,19	0,10	0,34	0,24	0,08	0,12	0,18	0,10	0,08	0,11
	BgP	13,21	5,54	6,00	16,15	3,55	1,75	6,50	5,29	0,93	1,56	3,01	1,80	1,16	1,57
	IP	4,77	1,71	1,77	3,20	1,28	0,21	1,57	2,09	0,41	0,77	0,92	0,24	0,31	0,86

ORELLE hiver 2003

date	début fin	26/1/03 14:52	26/1/03 20:10	27/1/03 8:32	27/1/03 14:43	27/1/03 20:15	28/1/03 8:25	28/1/03 14:25	28/1/03 20:25	29/1/03 9:04	29/1/03 21:00	30/1/03 10:26	30/1/03 21:00	
		26/1/03 19:50	27/1/03 8:07	27/1/03 14:23	27/1/03 19:50	28/1/03 8:03	28/1/03 14:04	28/1/03 20:02	29/1/03 7:45	29/1/03 19:40	30/1/03 8:45	30/1/03 19:50	31/1/03 8:00	
GAZ	NAP	268,90	QL	21,78	325,26	9,24	59,44	26,59	22,36	30,39	40,80	QL	35,39	
	ACE	14,47	QL	QL	5,45	0,55	4,18	2,18	2,46	3,48	5,75	0,80	6,04	
	FLU	11,94	QL	1,81	320,61	QL	1,81	QL	2,05	2,12	2,79	1,07	3,44	
	PHE	33,14	QL	QL	16,19	QL	12,22	QL	QL	5,66	11,79	QL	8,78	
	ANT	4,27	QL	0,62	1,01	QL	0,58	QL	QL	QL	QL	0,47	0,48	
	FLA	5,09	QL	QL	4,94	QL	4,03	QL	QL	QL	1,11	2,68	1,17	1,08
	PYR	4,62	QL	0,86	2,66	QL	2,72	QL	QL	QL	0,79	1,65	1,03	0,86
	BaA	0,10	QL	0,30	0,08	QL	0,11	0,27	QL	QL	QL	QL	QL	QL
	CHR	0,15	QL	QL	0,29	QL	QL	QL	QL	QL	QL	0,09	QL	QL
	BbF	0,11	QL	QL	0,20	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL
	BkF	QL	QL	0,05	0,05	QL	QL	0,18	QL	QL	QL	QL	QL	QL
	BaP	1,33	QL	QL	QL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	QL	QL
	DBA	QL	0,01	QL	QL	DL	QL	QL	DL	DL	DL	DL	QL	QL
	BgP	0,17	QL	QL	0,31	DL	DL	DL	DL	0,06	DL	DL	QL	QL
	IP	DL	DL	DL	0,10	DL	DL	DL	DL	0,08	DL	DL	DL	0,01

PARTICULE	NAP	QL	5,75	QL	QL	QL	QL	QL	QL	5,74	QL	QL	10,70
	ACE	0,33	0,35	QL	QL	0,22	0,39	7,25	0,22	1,25	0,30	QL	0,65
	FLU	0,48	0,56	QL	QL	QL	QL	2,16	QL	1,44	0,24	QL	0,82
	PHE	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	5,78
	ANT	0,48	0,10	QL	QL	0,07	QL	QL	QL	0,17	QL	QL	0,58
	FLA	2,06	1,10	QL	3,91	2,17	QL	QL	QL	QL	0,62	QL	4,01
	PYR	2,68	1,72	1,15	3,60	2,39	1,32	QL	QL	0,51	0,52	QL	5,78
	BaA	2,02	0,84	0,60	1,54	1,70	0,94	0,10	0,12	0,24	0,46	0,37	2,41
	CHR	1,97	0,97	0,59	3,77	2,50	1,06	0,13	0,17	0,28	0,60	0,44	2,25
	BbF	2,39	1,50	0,57	5,40	4,14	1,65	0,12	0,24	0,26	0,51	0,52	2,93
	BkF	0,82	0,48	0,26	1,35	1,12	0,55	0,05	0,07	0,12	0,17	0,20	0,91
	BaP	7,14	5,20	1,27	6,01	8,38	3,90	QL	0,40	0,47	1,05	1,20	14,94
	DBA	0,14	0,10	0,04	0,19	0,19	0,11	QL	QL	QL	0,03	0,02	0,21
	BgP	2,13	1,44	0,70	2,37	2,70	1,58	0,11	0,13	0,21	0,37	0,44	3,60
	IP	0,39	0,58	0,14	1,26	1,29	0,48	0,11	0,11	0,16	0,18	0,15	1,10



ORELLE été 2003

date	début fin	25/6/03 7:45	25/6/03 19:45	26/6/03 8:45	26/6/03 20:15	27/6/03 8:15	27/6/03 20:10	28/6/03 8:00	28/6/03 20:30	29/6/03 8:20	29/6/03 20:00	30/6/03 7:50	30/6/03 20:10	1/7/03 7:50	
		25/6/03 19:45	26/6/03 7:45	26/6/03 20:15	27/6/03 7:35	27/6/03 20:10	28/6/03 7:40	28/6/03 19:30	29/6/03 8:00	29/6/03 19:50	30/6/03 7:50	30/6/03 19:30	1/7/03 7:50	1/7/03 19:25	
GAZ	NAP	27,25	43,51	14,98	48,02	13,59	DL	14,64	31,96	6,73	17,34	DL	23,78	DL	
	ACE	QL	5,74	2,09	6,36	QL	DL	QL	5,94	QL	3,53	DL	4,68	DL	
	FLU	15,51	QL	QL	6,82	QL	DL	QL	QL	QL	QL	DL	QL	DL	
	PHE	QL	QL	QL	11,40	QL	DL	QL	QL	QL	QL	DL	QL	DL	
	ANT	QL	QL	QL	QL	QL	DL	QL	QL	QL	QL	DL	QL	DL	
	FLA	QL	QL	QL	QL	QL	DL	QL	QL	QL	QL	DL	QL	DL	
	PYR	QL	QL	QL	QL	QL	DL	QL	QL	QL	QL	DL	QL	DL	
	BaA	DL	DL	DL	DL	DL	DL	0,07	DL	DL	DL	DL	DL	0,02	DL
	CHR	0,08	0,09	DL	DL	QL	DL	QL	QL	QL	QL	DL	QL	DL	
	BbF	0,02	0,04	DL	DL	QL	DL	0,09	DL	QL	QL	DL	QL	DL	
	BkF	QL	QL	QL	QL	0,02	DL	0,75	QL	QL	QL	DL	QL	DL	
	BaP	DL	DL	DL	DL	QL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	
	DBA	DL	DL	DL	DL	QL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	
	BgP	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	
	IP	DL	DL	DL	DL	QL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	

PARTICULE	NAP	4,28	QL	1,39	QL	QL	1,64	1,63	QL	DL	QL	QL	QL	QL
	ACE	0,27	QL	QL	QL	QL	0,24	QL	QL	DL	0,31	QL	QL	0,26
	FLU	1,71	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	DL	QL	QL	QL	QL
	PHE	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	DL	QL	QL	QL	QL
	ANT	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	DL	QL	QL	QL	QL
	FLA	0,71	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	DL	QL	QL	QL	QL
	PYR	DL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	DL	QL	QL	QL	QL
	BaA	0,05	0,09	DL	DL	DL	DL	DL	QL	DL	DL	DL	DL	0,02
	CHR	0,24	0,38	0,10	0,03	0,07	0,02	0,02	0,02	DL	0,04	0,01	0,02	0,10
	BbF	0,41	0,74	0,13	0,04	0,08	0,04	0,03	0,03	DL	0,10	QL	0,05	0,17
	BkF	0,11	0,18	0,04	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	DL	0,03	0,01	0,02	0,05
	BaP	0,38	0,67	0,06	0,03	0,01	0,03	0,04	QL	DL	0,10	DL	0,04	0,13
	DBA	0,01	0,02	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL
	BgP	0,15	0,25	0,06	DL	0,03	0,04	0,02	0,03	DL	0,03	DL	0,06	0,03
	IP	0,12	0,23	0,04	DL	0,04	0,02	0,01	0,01	DL	0,02	DL	QL	QL

		CHAMONIX été 2003													
date	début	4/7/03 8:00	4/7/03 20:00	5/7/03 8:06	5/7/03 21:10	6/7/03 8:30	6/7/03 21:30	7/7/03 8:11	7/7/03 21:20	8/7/03 8:30	8/7/03 21:34	9/7/03 9:30	9/7/03 21:21	10/7/03 10:05	10/7/03 21:00
	fin	4/7/03 20:00	5/7/03 7:30	5/7/03 19:36	6/7/03 8:10	6/7/03 19:30	7/7/03 7:30	7/7/03 19:40	8/7/03 7:50	8/7/03 19:59	9/7/03 7:34	9/7/03 19:50	10/7/03 7:51	10/7/03 19:40	11/7/03 7:30
GAZ	NAP	57,93	41,60	10,41	31,95	11,94	38,71	19,58	55,57	14,23	45,86	13,45	42,64	14,51	52,17
	ACE	8,56	4,80	QL	2,76	QL	4,75	QL	6,94	QL	5,51	QL	3,92	QL	6,34
	FLU	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL
	PHE	8,45	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL
	ANT	0,30	0,40	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL
	FLA	2,03	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL
	PYR	1,80	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL
	BaA	0,01	DL	0,01	DL	DL	0,02	DL	0,05	DL	0,01	DL	0,01	QL	0,02
	CHR	0,12	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL
	BbF	QL	0,03	QL	QL	DL	DL	QL	QL	DL	QL	QL	QL	QL	QL
	BkF	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL
	BaP	DL	QL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL
	DBA	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL
	BgP	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL
	IP	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL	DL

PARTICULE	NAP	4,05	2,25	1,23	1,03	3,86	2,04	1,59	QL	QL
	ACE	0,43	0,38	0,23	0,18	QL	0,54	0,15	0,49	QL
	FLU	0,23	0,54	0,31	0,22	QL	0,52	QL	0,50	QL
	PHE	0,75	1,42	1,15	0,89	1,63	1,47	0,40	1,22	QL
	ANT	0,06	0,07	0,04	0,07	0,08	0,06	0,03	0,05	QL
	FLA	0,70	0,48	0,22	0,46	QL	0,49	0,12	0,27	QL
	PYR	0,92	0,54	0,24	0,63	QL	0,56	0,22	0,36	0,14
	BaA	0,50	0,06	QL	0,11	QL	0,04	0,02	0,02	0,03
	CHR	1,11	0,29	0,09	0,24	0,08	0,12	0,12	0,11	0,08
	BbF	1,34	0,30	0,11	0,32	0,05	0,15	0,13	0,15	0,12
	BkF	0,42	0,10	0,03	0,10	0,02	0,05	0,04	0,05	0,03
	BaP	1,49	0,21	0,09	0,37	DL	0,16	0,16	0,18	0,09
	DBA	0,05	0,00	DL	0,00	DL	0,01	DL	DL	DL
	BgP	0,75	0,17	0,08	0,26	DL	0,15	0,13	0,16	0,10
	IP	QL	0,02	0,02	0,11	DL	0,02	0,01	QL	QL

Marseille été 2004

date	début fin	23/7/04 8:00	24/7/04 8:00	25/7/04 8:00	26/7/04 8:00	27/7/04 8:00	28/7/04 8:00
		23/7/04 20:00	24/7/04 20:00	25/7/04 20:00	26/7/04 20:00	27/7/04 20:00	28/7/04 20:00
GAZ	NAP	90,5	113,1	85,5	96,4	72,6	12,2
	ACE	16,8	21,0	8,8	15,4	6,6	4,3
	FLU	19,6	23,9	10,5	15,8	7,1	5,8
	PHE	25,0	31,5	22,2	19,4	19,6	14,4
	ANT	0,33	0,51	QL	0,19	0,91	0,80
	FLA	3,66	6,83	5,35	4,74	2,67	QL
	PYR	QL	QL	QL	QL	QL	QL
	BaA	0,01	0,08	QL	0,03	0,02	0,03
	CHR	0,14	0,36	0,21	0,22	0,11	0,12
	BbF	0,03	0,05	0,03	0,06	0,04	QL
	BkF	QL	0,01	QL	0,02	0,01	QL
	BaP	DL	DL	DL	DL	DL	DL
	DBA	DL	DL	DL	DL	DL	DL
	BgP	QL	DL	DL	0,03	0,02	DL

Marseille été 2004 filtre + XAD-2 du préleveur dénudeur

PARTICULE	NAP	181,3	QL		17,2	QL	QL
	ACE	0,6	0,7		QL	QL	QL
	FLU	QL	2,4		QL	QL	QL
	PHE	QL	QL		QL	6,2	4,3
	ANT	QL	QL		QL	0,82	0,75
	FLA	0,86	0,73		QL	QL	QL
	PYR	1,19	0,52		QL	QL	QL
	BaA	0,13	0,23		0,14	0,10	0,06
	CHR	0,29	0,22		0,27	0,16	0,15
	BbF	0,44	0,79		0,43	0,28	0,20
	BkF	0,13	0,20		0,11	0,08	0,06
	BaP	0,19	0,41		0,22	0,15	0,09
	DBA	0,02	0,05		0,03	QL	DL
	BgP	0,51	0,65		0,37	0,33	0,26

Marseille été 2004, filtre + XAD 2 sans tube dénudeur

23/7/04 8:00	24/7/04 8:00	26/7/04 8:00	27/7/04 8:00	28/7/04 8:00
23/7/04 20:00	24/7/04 20:00	26/7/04 20:00	27/7/04 20:00	28/7/04 20:00
134,6	92,2	39,1	40,6	71,8
22,3	28,7	9,3	6,9	8,7
28,0	45,4	11,3	7,7	11,4
20,4	27,2	12,9	11,1	14,2
0,77	1,12	0,93	0,69	0,95
4,52	6,01	2,32	2,05	3,24
2,64	3,31	1,45	1,02	3,17
0,11	0,30	0,20	0,06	0,06
0,36	0,65	0,42	0,17	0,21
0,37	0,76	0,54	0,19	0,21
0,12	0,24	0,14	0,05	0,06
0,09	0,31	0,19	0,04	0,05
QL	0,09	0,03	0,02	QL
0,35	0,58	0,35	0,20	0,23

Chamonix hiver 2005 tube dénudeur

date	début fin	21/2/05 20:00	22/2/05 8:15	22/2/05 20:10	23/2/05 8:10	23/2/05 20:20	24/2/05 8:15	24/2/05 20:10	25/2/05 8:15	25/2/05 20:15	26/2/05 8:15	26/2/05 20:10	27/2/05 8:15	27/2/05 20:15
		22/2/05 7:50	22/2/05 19:50	23/2/05 7:50	23/2/05 19:50	24/2/05 7:50	24/2/05 19:50	25/2/05 7:50	25/2/05 19:45	26/2/05 7:50	26/2/05 19:50	27/2/05 7:50	27/2/05 19:50	28/2/05 8:00
GAZ	NAP	91,37	70,65	82,53	65,15	93,08		252,92	95,26	76,13	102,84	181,22	63,73	72,39
	ACE	6,37	2,04	2,64	1,75	2,33		6,58	1,95	1,02	1,93	3,80	1,08	2,47
	FLU	7,77	3,80	2,31	1,95	2,14		6,48	1,77		2,98	6,20	1,97	2,81
	PHE	14,44	16,99	8,20	8,06	7,67		30,97	5,86	5,37	10,60	25,88	6,92	13,83
	ANT	0,43	0,35		0,14				0,10		0,11	0,23		
	FLA	1,92	2,77	1,40	1,40	1,06		6,74	1,03	0,79	2,06	4,25	1,32	2,95
	PYR	1,98		0,87	0,74	0,95		4,02	0,67	0,51	1,51	2,50	0,81	1,78
	BaA				0,01			0,20		0,01	0,03	0,02	0,00	0,01
	CHR		0,27		0,03			0,37		0,02	0,07	0,08	0,03	0,05
	BbF	0,31	0,03	0,02	0,03	0,01		0,23	0,02	0,02	0,02	0,04		0,02
	BkF							0,14						
	BaP	0,02	0,02		0,01			0,12	0,02					
	DBA		0,01					0,09						0,02
	BgP		0,08	0,02	0,03	0,01		0,19	0,03	0,02	0,04	0,05	0,01	0,01
	IP													

Chamonix hiver 2005 filtre + XAD-2 du préleveur dénudeur

PARTICULE	NAP	QL	QL	QL	QL		QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL
	ACE	QL	QL	1,49	QL		QL	4,21	DL	DL	DL	DL	DL	DL
	FLU	QL	QL	6,65	2,23		QL	13,58	DL	DL	DL	DL	DL	DL
	PHE	QL	QL	QL	QL		11,65	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL
	ANT	QL	QL	0,13	QL		0,24	0,17	QL	0,23	0,12	QL	0,15	
	FLA	QL	2,80	2,30	2,59		4,36	4,76	1,42	3,38	3,20	1,95	4,08	
	PYR	1,59	2,37	1,70	2,13		4,75	5,18	2,07	4,05	3,38	1,32	3,73	
	BaA	0,42	0,28	0,46	0,39		0,71	1,22	0,56	0,66	0,91	0,23	1,25	
	CHR	1,11	0,91	0,85	0,80		1,42	1,97	0,75	1,21	1,47	0,60	1,80	
	BbF	1,08	0,84	0,99	0,90		1,38	2,06	0,86	1,57	DL	0,61	1,99	
	BkF	0,36	0,28	0,29	0,27		0,45	0,66	0,27	0,45	0,49	0,19	0,54	
	BaP	0,33	0,28	0,35	0,34		0,51	0,82	0,37	0,68	0,52	0,13	0,72	
	DBA	QL	QL	QL	DL		QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL	QL
	BgP	0,44	0,82	0,57	0,65		0,99	1,70	0,64	1,32	0,91	0,41	0,80	
	IP	0,18	DL	0,27	0,33		QL	0,55	0,28	0,69	0,57	0,19	QL	

Chamonix hiver 2005 filtre + XAD-2 sans tube dénudeur

date	début fin	21/2/05 20:00	22/2/05 8:15	22/2/05 20:10	23/2/05 8:10	23/2/05 20:20	24/2/05 8:15	24/2/05 20:10	25/2/05 8:15	25/2/05 20:15	26/2/05 8:15	26/2/05 20:10	27/2/05 8:15	27/2/05 20:15
		22/2/05 7:50	22/2/05 19:50	23/2/05 7:50	23/2/05 19:50	24/2/05 7:50	24/2/05 19:50	25/2/05 7:50	25/2/05 19:45	26/2/05 7:50	26/2/05 19:50	27/2/05 7:50	27/2/05 19:50	28/2/05 8:00
PARTICULE	NAP	91,9	44,1	42,3	72,6	101,0	93,8	64,4	95,9	66,9	101,2	113,4	75,9	54,7
	ACE	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	FLU	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	PHE	13,2	0,0	6,1	11,3	17,1	16,1	9,6	8,5	0,0	12,6	15,5	10,8	13,4
	ANT	0,7	0,3	0,3	0,5	0,7	0,5	0,2	0,5	0,3	0,6	0,6	0,3	0,4
	FLA	4,8	1,9	1,9	3,6	4,5	5,6	3,5	3,4	1,7	4,9	5,6	3,4	4,8
	PYR	3,9	1,8	1,6	3,9	5,6	4,3	2,9	2,9	2,0	4,7	5,0	2,5	3,5
	BaA	0,54	0,28	0,26	0,29	0,81	0,69	0,55	0,47	0,40	0,58	0,86	0,33	0,60
	CHR	1,40	0,55	0,50	0,79	1,36	1,39	1,25	0,98	0,61	1,19	1,71	0,79	1,16
	BbF	1,25	0,64	0,62	0,80	1,40	1,31	1,12	0,92	0,64	1,20	1,72	0,75	1,09
	BkF	0,43	0,20	0,19	0,26	0,45	0,44	0,40	0,30	0,21	0,40	0,55	0,26	0,31
	BaP	0,29	0,17	0,17	0,15	0,32	0,21	0,13	0,17	0,20	0,21	0,22	0,06	0,19
	DBA													
	BgP	0,55	0,46	0,38	0,64	0,92	0,98	0,65	0,79	0,52	1,15	0,98	0,54	0,48
	IP	0,00	0,12	0,18	0,38	0,59	0,00	0,22	0,33	0,25	0,58	0,48	0,00	0,09

**Annexe III.2 Mesures des HAP par le préleveur dénudeur : erreur relative des concentrations dans l'air**

CHAMONIX hiver 2003

date	début	15/1/03 8:15	15/1/03 12:20	15/1/03 16:32	15/1/03 20:32	16/1/03 7:55	16/1/03 11:58	16/1/03 16:09	16/1/03 20:00	17/1/03 8:00	17/1/03 14:00	17/1/03 20:08	18/1/03 8:00	18/1/03 15:05	18/1/03 20:00
	fin	15/1/03 12:05	15/1/03 16:25	15/1/03 20:24	16/1/03 7:50	16/1/03 11:55	16/1/03 16:05	16/1/03 20:00	17/1/03 7:55	17/1/03 13:55	17/1/03 20:04	18/1/03 8:00	18/1/03 15:00	18/1/03 20:00	19/1/03 8:00
GAZ	NAP	0,32		0,08		0,32	0,17	0,10	0,65	0,31	0,08		0,32		0,41
	ACE	0,55	0,20	0,07		0,55	0,28	0,12		0,97	0,07		0,55		
	FLU	0,41		0,12		0,41	0,18	0,13		0,67	0,12		0,41		
	PHE			0,30			0,39	0,29			0,30				
	ANT	0,44		0,11		0,44	0,22	0,08			0,11		0,44		
	FLA			0,36			0,37	0,30			0,36				
	PYR			0,21			0,24	0,17			0,21				
	BaA	0,98		0,85		0,98					0,85		0,98		0,32
	CHR			0,82			0,77	0,92			0,82				0,36
	BbF			0,76							0,76				0,24
	BkF														0,27
	BaP			0,55							0,55				
	DBA				0,95			0,78				0,95			0,28
	BgP			0,42				0,72			0,42				0,44
	IP							0,00							0,00

PARTICULE	NAP				0,43	0,72			0,64	0,25	0,32		0,41		
	ACE	0,42	0,50		0,21	0,38		0,86	0,27	0,44	0,11		0,24	0,95	
	FLU	0,32	0,61	0,91	0,24	0,35	0,74	0,71	0,28	0,03	0,13		0,30		
	PHE				0,77	0,86				0,82	0,91				
	ANT	0,12	0,29	0,32	0,10	0,12	0,62	0,18	0,12	0,06	0,10		0,07	0,26	
	FLA	0,18	0,46	0,32	0,16	0,19	0,39	0,25	0,24	0,09	0,20		0,10	0,40	
	PYR	0,07	0,18	0,15	0,07	0,09	0,24	0,09	0,08	0,03	0,08		0,03	0,17	
	BaA	0,01	0,04	0,04	0,01	0,01	0,05	0,02	0,01	0,01	0,01		0,01	0,02	
	CHR	0,02	0,07	0,05	0,02	0,02	0,05	0,04	0,02	0,01	0,01		0,01	0,04	
	BbF	0,02	0,07	0,04	0,01	0,01	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01		0,01	0,02	
	BkF	0,02	0,07	0,06	0,02	0,02	0,05	0,04	0,02	0,01	0,01		0,01	0,03	
	BaP	0,03	0,08	0,15	0,02	0,03	0,15	0,07	0,03	0,01	0,01		0,01	0,07	
	DBA	0,08	0,23	0,22	0,06	0,07	0,22	0,14	0,06	0,03	0,03		0,04	0,14	
	BgP	0,01	0,03	0,03	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01		0,01	0,02	
	IP	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	

CHAMONIX hiver 2003

ORELLE hiver 2003

date	début fin	19/1/03 8:05	19/1/03 14:03	19/1/03 20:03	20/1/03 8:25	20/1/03 14:10	20/1/03 20:02	21/1/03 8:02	21/1/03 14:10	24/1/03 8:16	24/1/03 14:05	24/1/03 20:00	25/1/03 13:45	25/1/03 20:20	26/1/03 8:15
		19/1/03 14:00	19/1/03 20:00	20/1/03 8:20	20/1/03 14:03	20/1/03 19:57	21/1/03 8:00	21/1/03 14:00	21/1/03 19:45	24/1/03 14:02	24/1/03 19:53	25/1/03 8:00	25/1/03 20:20	26/1/03 8:00	26/1/03 14:30
GAZ	NAP	0,47		0,34	0,34	0,06	0,09		0,08	0,16	0,08	0,23	0,16		0,32
	ACE			0,43		0,05	0,16	0,61	0,11	0,05	0,07	0,32	0,76		0,55
	FLU	0,88		0,40	0,72	0,06	0,25		0,11	0,12	0,12	0,41	0,33		0,41
	PHE					0,17	0,44		0,28	0,15	0,30	0,62	0,54		
	ANT			0,53		0,05	0,22		0,09	0,30	0,11		0,29		0,44
	FLA					0,17	0,22		0,28	0,16	0,36	0,54	0,44		
	PYR					0,07	0,19		0,13	0,18	0,21		0,26		
	BaA					0,38	0,13		0,46	1,00	0,85	0,79	0,82		0,98
	CHR					0,77				0,63	0,82		0,97		
	BbF					0,81					0,76				
	BkF														
	BaP										0,55				
	DBA					0,63	0,81		0,67					0,95	
	BgP					0,66					0,42			0,76	
	IP												0,00		

PARTICULE	NAP	0,40		0,37	0,37	0,97	0,55	0,79	0,83	0,57	0,84	0,43			0,44
	ACE	0,44	0,63	0,14	0,41	0,56	0,23	0,21	0,78	0,30	0,34	0,21	0,62	0,34	0,37
	FLU		0,72	0,13	0,57	0,56	0,33	0,34		0,54	0,55	0,24	0,52	0,27	0,30
	PHE			0,74								0,77			
	ANT	0,11	0,25	0,08	0,08	0,15	0,15	0,17	0,32	0,57	0,38	0,10	0,35	0,23	0,21
	FLA	0,14	0,19	0,13	0,14	0,37	0,31	0,18	0,47	0,58	0,59	0,16	0,65	0,61	0,32
	PYR	0,05	0,09	0,05	0,04	0,11	0,15	0,09	0,14	0,39	0,35	0,07	0,30	0,27	0,13
	BaA	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,06	0,02	0,01	0,03	0,02	0,02
	CHR	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04	0,02	0,01	0,03	0,07	0,04	0,02	0,05	0,03	0,04
	BbF	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,05	0,03	0,01	0,03	0,03	0,02
	BkF	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01	0,03	0,08	0,04	0,02	0,05	0,03	0,03
	BaP	0,01	0,04	0,01	0,02	0,04	0,05	0,03	0,04	0,31	0,11	0,02	0,11	0,07	0,08
	DBA	0,04	0,08	0,03	0,04	0,11	0,10	0,06	0,11	0,28	0,17	0,06	0,18	0,13	0,18
	BgP	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,09	0,05	0,01	0,04	0,03	0,04
	IP	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00



ORELLE hiver 2003

date	début	26/1/03 14:52	26/1/03 20:10	27/1/03 8:32	27/1/03 14:43	27/1/03 20:15	28/1/03 8:25	28/1/03 14:25	28/1/03 20:25	29/1/03 9:04	29/1/03 21:00	30/1/03 10:26	30/1/03 21:00
	fin	26/1/03 19:50	27/1/03 8:07	27/1/03 14:23	27/1/03 19:50	28/1/03 8:03	28/1/03 14:04	28/1/03 20:02	29/1/03 7:45	29/1/03 19:40	30/1/03 8:45	30/1/03 19:50	31/1/03 8:00
GAZ	NAP	0,08		0,87	0,06	0,99	0,32	0,73	0,54	0,36	0,24		0,30
	ACE	0,07			0,18	0,80	0,22	0,43	0,23	0,15	0,08	0,74	0,08
	FLU	0,12		0,68	0,00		0,69		0,38	0,33	0,22	0,75	0,20
	PHE	0,30			0,59		0,72			0,88	0,37		0,55
	ANT	0,11		0,64	0,43		0,69					0,54	0,46
	FLA	0,36			0,35		0,39			0,81	0,30	0,87	0,81
	PYR	0,21		0,97	0,34		0,31			0,61	0,26	0,52	0,54
	BaA	0,85		0,25	0,98		0,70						
	CHR	0,82			0,39						0,62		
	BbF	0,76			0,39								
	BkF			0,95	0,93			0,26					
	BaP	0,55											
	DBA		0,95										
	BgP	0,42				0,21			0,62				
	IP					0,00			0,00				

PARTICULE	NAP		0,69							0,83			0,43
	ACE	0,86	0,34			0,53	0,64	0,03	0,72	0,11	0,42		0,21
	FLU	0,86	0,30					0,17		0,14	0,76		0,24
	PHE												0,77
	ANT	0,26	0,53				0,77			0,35			0,10
	FLA	0,65	0,50		0,32	0,26					0,94		0,16
	PYR	0,30	0,19	0,61	0,21	0,14	0,53			0,79	0,68		0,07
	BaA	0,02	0,02	0,06	0,03	0,01	0,04	0,38	0,21	0,09	0,04	0,07	0,01
	CHR	0,04	0,03	0,12	0,02	0,01	0,07	0,54	0,26	0,14	0,06	0,10	0,02
	BbF	0,02	0,02	0,09	0,01	0,01	0,03	0,42	0,13	0,11	0,05	0,06	0,01
	BkF	0,04	0,03	0,10	0,02	0,01	0,05	0,54	0,24	0,13	0,08	0,09	0,02
	BaP	0,10	0,06	0,48	0,11	0,03	0,16		0,96	0,74	0,29	0,33	0,02
	DBA	0,17	0,10	0,61	0,12	0,05	0,20				0,37	0,71	0,06
	BgP	0,04	0,03	0,11	0,04	0,01	0,05	0,73	0,37	0,21	0,10	0,11	0,01
	IP	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

ORELLE été 2003

date	début fin	25/6/03 7:45	25/6/03 19:45	26/6/03 8:45	26/6/03 20:15	27/6/03 8:15	27/6/03 20:10	28/6/03 8:00	28/6/03 20:30	29/6/03 8:20	29/6/03 20:00	30/6/03 7:50	30/6/03 20:10	1/7/03 7:50
		25/6/03 19:45	26/6/03 7:45	26/6/03 20:15	27/6/03 7:35	27/6/03 20:10	28/6/03 7:40	28/6/03 19:30	29/6/03 8:00	29/6/03 19:50	30/6/03 7:50	30/6/03 19:30	1/7/03 7:50	1/7/03 19:25
GAZ	NAP	0,02	0,02	0,05	0,01	0,06		0,05	0,02	0,12	0,05		0,04	
	ACE		0,21	0,71	0,20				0,21		0,44		0,33	
	FLU	0,38			0,91									
	PHE				0,80									
	ANT													
	FLA													
	PYR													
	BaA							0,04						0,22
	CHR	0,75	0,65											
	BbF	0,88	0,48						0,21					
	BkF					0,61		0,01						
	BaP													
	DBA													
	BgP													
IP														

PARTICULE	NAP	0,25		0,97				0,69	0,69					
	ACE	0,56						0,65			0,64			0,57
	FLU	0,27												
	PHE													
	ANT													
	FLA	0,77												
	PYR													
	BaA	0,17	0,10											0,38
	CHR	0,01	0,01	0,04	0,10	0,06	0,15	0,13	0,19		0,11	0,45	0,16	0,03
	BbF	0,05	0,03	0,22	0,53	0,35	0,61	0,77	0,85		0,29		0,58	0,13
	BkF	0,02	0,01	0,06	0,14	0,09	0,11	0,17	0,17		0,08	0,36	0,13	0,04
	BaP	0,02	0,01	0,17	0,25	0,88	0,33	0,24			0,12		0,27	0,07
	DBA	0,23	0,16											
	BgP	0,08	0,05	0,26		0,64	0,32	0,63	0,44		0,55		0,29	0,40
IP	0,03	0,01	0,11		0,11	0,20	0,35	0,39		0,27				

CHAMONIX été 2003

date	début	4/7/03 8:00	4/7/03 20:00	5/7/03 8:06	5/7/03 21:10	6/7/03 21:30	7/7/03 8:11	7/7/03 21:20	8/7/03 8:30	8/7/03 21:34	9/7/03 9:30	9/7/03 21:21	10/7/03 10:05	10/7/03 21:00
	fin	4/7/03 20:00	5/7/03 7:30	5/7/03 19:36	6/7/03 8:10	7/7/03 7:30	7/7/03 19:40	8/7/03 7:50	8/7/03 19:59	9/7/03 7:34	9/7/03 19:50	10/7/03 7:51	10/7/03 19:40	11/7/03 7:30
GAZ	NAP	0,01	0,02	0,06	0,02	0,02	0,04	0,02	0,06	0,02	0,07	0,03	0,07	0,02
	ACE	0,13	0,26		0,45	0,33		0,29		0,37		0,51		0,34
	FLU													
	PHE	0,98												
	ANT	0,54	0,46											
	FLA	1,00												
	PYR	0,87												
	BaA	0,25		0,28		0,23		0,10		0,75		0,82		0,35
	CHR	0,47												
	BbF		0,60											
	BkF													
	BaP													
	DBA													
	BgP													
	IP													

PARTICULE	NAP	0,25	0,51	0,90		0,69	0,91							
	ACE	0,33	0,43			0,37		0,52						
	FLU		0,92											
	PHE													
	ANT													
	FLA	0,76												
	PYR	0,47	0,91		0,76									
	BaA	0,02	0,16		0,08	0,26								
	CHR	0,00	0,01	0,03	0,01	0,03	0,03	0,05	0,05					
	BbF	0,02	0,08	0,21	0,07	0,20	0,23	0,25	0,26					
	BkF	0,00	0,02	0,06	0,02	0,05	0,06	0,07	0,08					
	BaP	0,01	0,04	0,10	0,02	0,07	0,07	0,08	0,13					
	DBA	0,05	0,69		0,81	0,48								
	BgP	0,02	0,08	0,17	0,05	0,11	0,14	0,14	0,19					
	IP		0,16	0,14	0,03	0,24	0,77							

Marseille été 2004 tube dénudeur

date	début fin	23/7/04 8:00	24/7/04 8:00	26/7/04 8:00	27/7/04 8:00	28/7/04 8:00
		23/7/04 20:00	24/7/04 20:00	26/7/04 20:00	27/7/04 20:00	28/7/04 20:00
GAZ	NAP	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06
	ACE	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02
	FLU	0,11	0,13	0,17	0,36	0,53
	PHE	0,08	0,10	0,13	0,13	0,21
	ANT	0,30	0,29	0,64	0,14	0,18
	FLA	0,59	0,46	0,57	1,00	
	PYR					
	BaA	0,86	0,20	0,49	0,64	0,55
	CHR	0,19	0,11	0,16	0,32	0,34
	BbF	0,45	0,35	0,24	0,34	
	BkF		0,72	0,40	0,82	
	BaP					
	DBA					
	BgP			0,66	0,89	

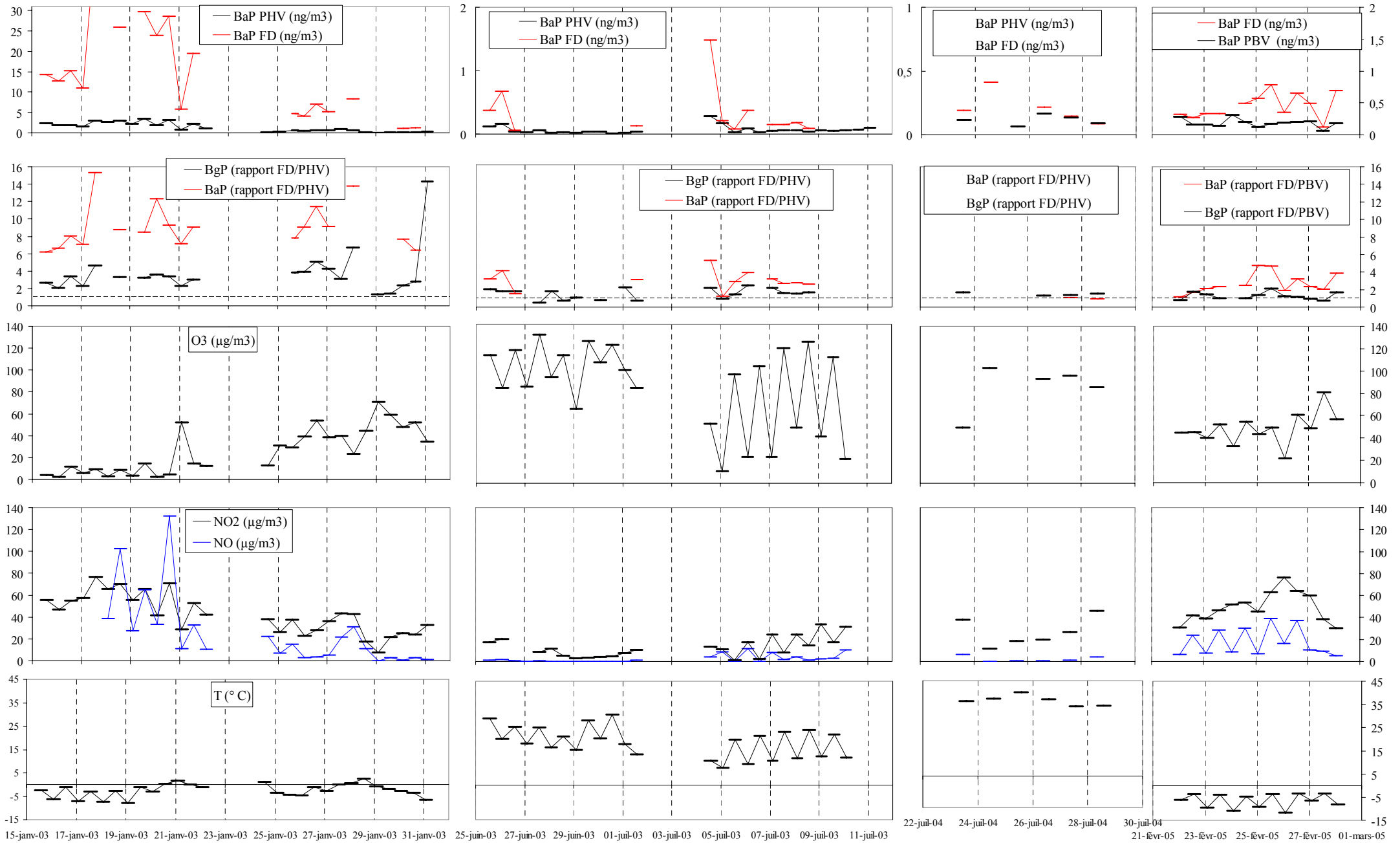
Marseille été 2004 filtre + XAD-2 du préleveur dénudeur

PARTICULE	NAP	0,01		0,18		
	ACE	0,36	0,46			
	FLU		0,34			
	PHE				0,50	0,84
	ANT				0,63	0,81
	FLA	0,28	0,48			
	PYR	0,27	0,89			
	BaA	0,11	0,09	0,12	0,17	0,35
	CHR	0,13	0,26	0,18	0,30	0,38
	BbF	0,05	0,04	0,06	0,09	0,15
	BkF	0,13	0,12	0,18	0,27	0,41
	BaP	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	DBA	0,68	0,39	0,61		
	BgP	0,02	0,03	0,04	0,05	0,07

Marseille été 2004, filtre + XAD 2 sans tube dénudeur

23/7/04 8:00	24/7/04 8:00	26/7/04 8:00	27/7/04 8:00	28/7/04 8:00
23/7/04 20:00	24/7/04 20:00	26/7/04 20:00	27/7/04 20:00	28/7/04 20:00
0,03	0,04	0,09	0,08	0,05
0,01	0,01	0,03	0,04	0,04
0,03	0,02	0,07	0,09	0,07
0,18	0,15	0,28	0,30	0,27
0,81	0,60	0,65	0,80	0,67
0,08	0,06	0,15	0,16	0,11
0,18	0,15	0,32	0,41	0,15
0,19	0,07	0,10	0,28	0,33
0,16	0,10	0,14	0,30	0,28
0,08	0,04	0,06	0,14	0,16
0,21	0,11	0,17	0,43	0,45
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,24	0,67	0,95	
0,05	0,04	0,05	0,08	0,09

**Annexe III.3 : Graphique des concentrations en BaP , O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> et T pour les différentes campagnes de terrains**



#### Annexe IV.1 : La pression de vapeur saturante du composé en surfusion $P^{\circ}_L$ .

Les HAP à l'état pur sont solides à température ambiante. Leurs pressions de vapeurs  $P^{\circ}_s$  sont réduites, en raison des forces intermoléculaires assez élevées qui résultent des réseaux cristallins. Si on considère le cas d'une matrice environnementale, les HAP sont isolés de leur structure cristalline d'origine et la formation d'un tel réseau est improbable. Leurs propriétés étant alors plus proches de l'état liquide, il en résulte une augmentation de leur pression de vapeur saturante à température ambiante. Cette pression de vapeur en surfusion est calculée en extrapolant la pression de vapeur à l'état liquide en dessous du point de fusion (figure A.IV.1).

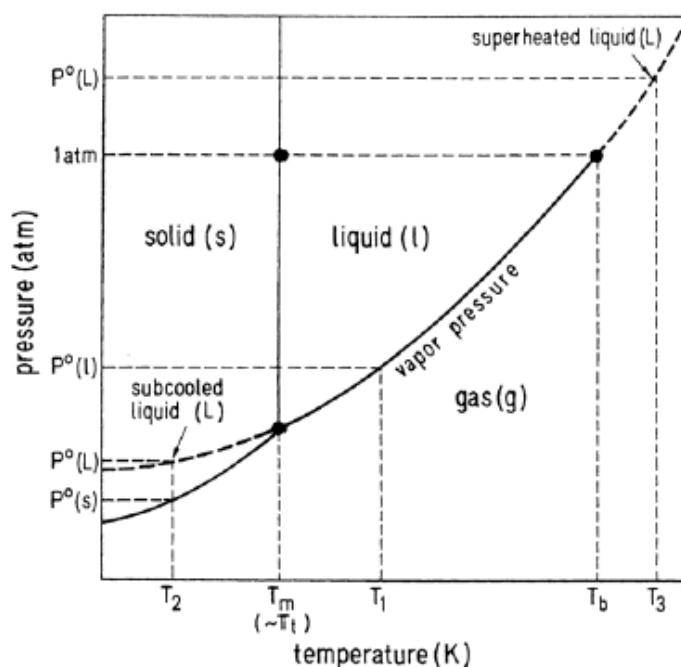


Figure A.IV.1 La pression de vapeur saturante à l'état surfondu  $P^{\circ}_L$  : extrapolation de la pression de vapeur saturante à l'état liquide d'un composé à une température où celui-ci est normalement solide.

Selon les différentes méthodes d'évaluation des pressions de vapeur saturantes des composés en surfusion, elles sont en accord d'un facteur 2-3 (0,3-0,5 à l'échelle logarithmique).

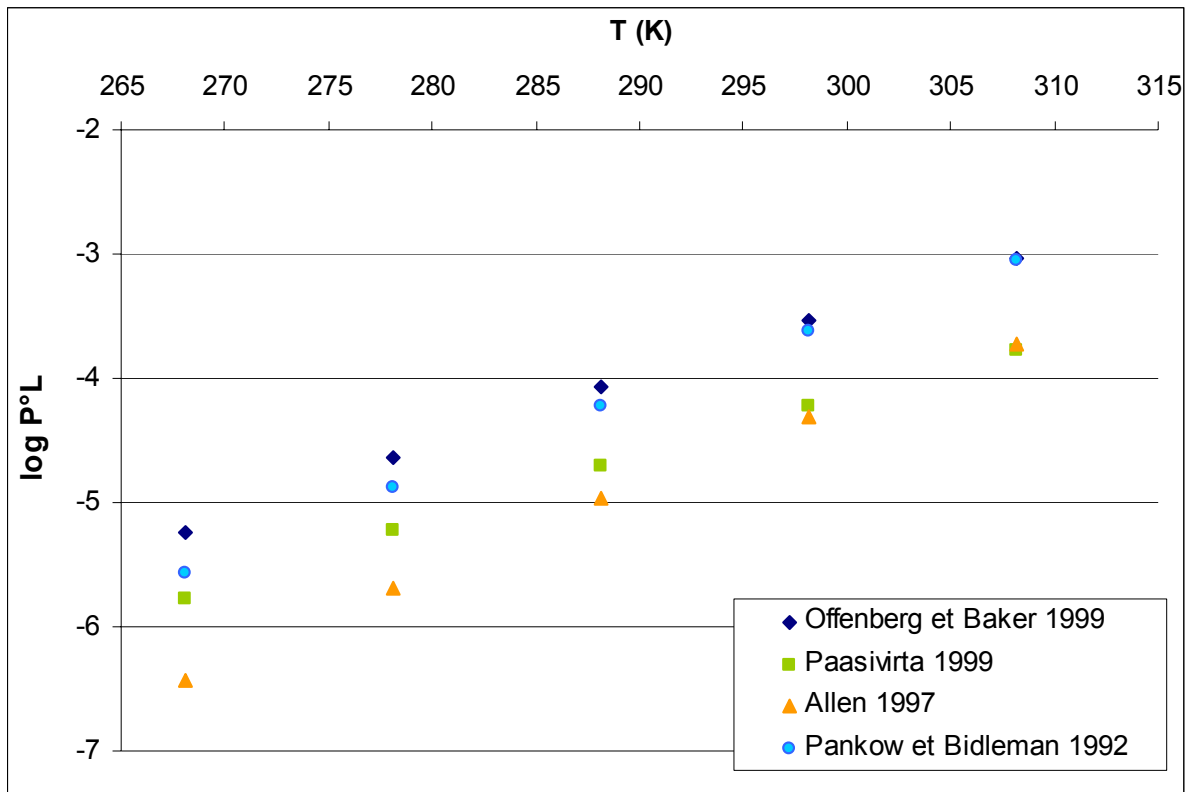


Figure A.IV.2 : Différentes estimations de log P°L en fonction de la température pour le benzo(a)anthracène.

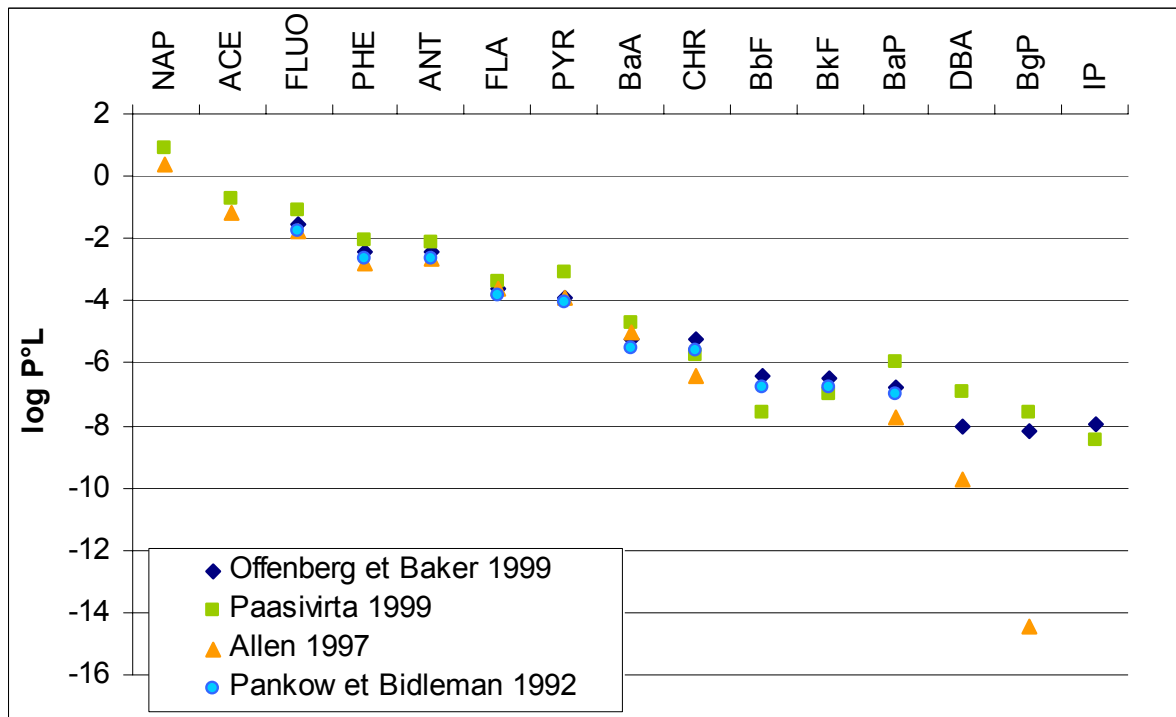


Figure A.IV.2 : Différentes estimations de log P°L à 268K pour différents HAP : naphtalène (NAP), acénaphthène (ACE), fluorène (FLUO), phénanthrène (PHE), anthracène (ANT), fluoranthène (FLA), pyrène (PYR), benzo(a)anthracène (BaA), chrysène (CHR), benzo(b)fluoranthène (BbF), benzo(k)fluoranthène (BkF), benzo(a)pyrène (BaP), dibenzo(ah)anthracène (DBA), benzo(ghi)pérylène (BgP), indéno(1,2,3-cd)pyrène (IP)



Dans les figures A.IV.2 et A.IV.3 nous présentons différentes estimations, couramment employés, par Offenberg et Baker (1999) Paasivirta et al (1999), Allen (1997), Pankow et Bidleman (1992).

Dans le tableau A.IV.1 nous avons rassemblé les paramètres utilisés pour le calcul des  $\log P^{\circ}_L$  dans notre étude :

**Tableau A.IV.1 : Paramètres utilisés dans notre étude permettant le calcul de  $\log P^{\circ}_L$  à différentes températures d'après Offenberg et Baker (1999) ; \* d'après Allen (1997).**

$\log P^{\circ}_L = m/T + b$		
	m	b
Naphthalène	-3061*	11,79*
Acénaphthène	-3542*	12,01*
Fluorène	-3438	11,29
Phénanthrène	-3706	11,42
Anthracène	-3711	11,42
Fluoranthène	-4081	11,59
Pyrène	-4154	11,62
Benz[a]anthracène	-4563	11,81
Chrysène	-4577	11,82
Benzo(b)fluoranthène	-4943	11,99
Benzo(k)fluoranthène	-4952	11,99
Benzo[a]pyrène	-5047	12,04
Dibenz[a,h]anthracène	-5420	12,21
Benzo[ghi]pérylène	-5465	12,23
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	-5402	12,2

## Annexe V.1 : Tubes dénudeurs utilisés (Temime 2002)

Deux versions de tubes dénudeurs ont été utilisées pour les tests de validation : un tube dénudeur en version multi-annulaire (8 espaces annulaires, University Research Glassware-2000-30CF), pour les prélèvements d'échantillons atmosphériques, et des tubes dénudeur en version mono-annulaire pour les tests en laboratoire (Figure A.V.1 et Tableau A.V.1.). En effet, les tests en laboratoire étaient difficilement réalisables sur le tube multi-annulaire, en raison des importants flux de gaz étalon ( $1 \text{ à } 2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) que cela aurait nécessité. C'est pourquoi des tubes mono-annulaires, reproduisant parfaitement les conditions de prélèvement du tube multi-annulaire (temps de séjour du flux échantillonné, épaisseur des tubes), mais permettant de réduire les débits à des valeurs comprises entre  $3 \text{ et } 5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  ont été utilisés. Les principales caractéristiques de l'échantillonnage avec les différents tubes dénudeur sont récapitulées, dans le tableau A.V.2. Les versions mono-annulaires ont été spécifiquement fabriquées (Figure A.V.1), à partir de tubes de verre dépolis, comme préconisé par Gundel *et al.* (Gundel *et al.* 1995). Ce matériau facilite la fixation de la résine XAD-4 sur les parois. Toutes les dimensions (longueur et diamètre) des tubes dénudeur (Tableau A.V.1) ont été fixées à partir des calculs théoriques développés par Possanzini *et al.* (Possanzini *et al.* 1983) et Winiwarter (Winiwarter 1989). Dans le cas du tube mono-annulaire, deux tubes dépolis sont nécessaires pour le constituer : le tube de plus petit diamètre (3,2 cm) est plein et constitue le tube central, tandis que le deuxième tube, de plus grand diamètre (3,4 cm) est creux. L'assemblage concentrique des deux tubes forme ainsi un espace annulaire de 1 mm au travers duquel passe l'air à échantillonner.

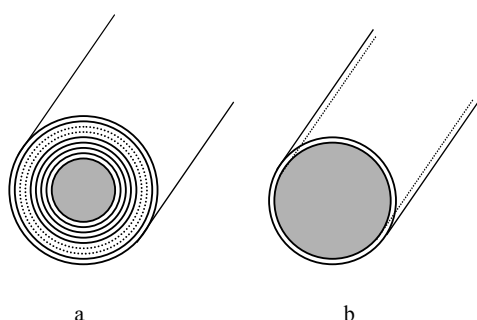


Figure A.V.1. Coupe des tubes dénudeur (a) multi-annulaire (8 espaces annulaires) et (b) mono-annulaires. L'espace annulaire des prototypes mono-annulaires est constitué par les deux tubes en pointillé.

**Tableau A.V.1. Caractéristiques principales du tube multi-annulaire (8 espaces annulaires) ; les caractéristiques des prototypes mono-annulaires sont signalées par les caractères gras.**

Espace annulaire n°	Diamètre intérieur (cm)	Diamètre extérieur (cm)	Surface annulaire (cm <sup>2</sup> )	Vitesse (cm.s <sup>-1</sup> )	Débit (cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )
1	0,58	0,80	0,24	34	8,1
2	0,95	1,2	0,42	34	14,3
3	1,4	1,7	0,73	34	24,8
4	1,9	2,2	0,97	34	32,8
5	2,6	2,85	1,07	34	36,3
<b>6</b>	<b>3,2</b>	<b>3,4</b>	<b>1,04</b>	<b>34</b>	<b>35,2</b>
7	3,75	4	1,52	34	51,7
8	4,35	4,66	2,19	34	74,5
		TOTAL	8,2	-	278

**Tableau A.V.2. Caractéristiques d'échantillonnage des différents tubes denuder annulaires.**

Tube denuder	Longueur (cm)	Débit (cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	Temps de résidence (s)	Surface d'adsorption (cm <sup>2</sup> )	Quantité de résine XAD-4 utilisée (mg)
Mono-annulaire	30	80	0,73	620	50
Multi-annulaire	28,5	280	0,84	3540	250
Multi-annulaire	28,5	560	0,42	3540	250

**Annexe V.2 : Comparaison entre les erreurs relatives de prélèvement et la dégradation du à l'ozone.**

Le tableau A.V.3 es présenté dans les trois pages suivantes: Comparaison entre les erreurs relatives de prélèvement et la dégradation du à l'ozone.

La dégradation du à l'ozone est représentée par l'équation  $\frac{[HAP_{ads}]_0 - [HAP_{ads}]_t}{[HAP_{ads}]_0}$  qui est la différence relative entre la valeur initiale du HAP  $[HAP_{ads}]_0$  et sa valeur à la fin du prélèvement  $[HAP_{ads}]_t$ .

Date	15/1/03 8:15 15/1/03 12:05	15/1/03 12:20 15/1/03 16:25	15/1/03 16:32 15/1/03 20:24	16/1/03 7:55 16/1/03 11:55	16/1/03 11:58 16/1/03 16:05	16/1/03 16:09 16/1/03 20:00	16/1/03 20:00 17/1/03 7:55	17/1/03 8:00 17/1/03 13:55	17/1/03 14:00 17/1/03 20:04	18/1/03 8:00 18/1/03 15:00	
T en K	266,5	277,8	270,9	271,4	278,0	270,2	266,5	268,9	273,5	269,6	
O3 ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	4	9	1	9	27	2	6	9	11	14	
O3 (ppm)	1,9E-03	4,0E-03	5,8E-04	3,9E-03	1,3E-02	1,0E-03	2,8E-03	4,2E-03	5,1E-03	6,3E-03	
O3 ( $\text{mol.m}^{-3}$ )	8,9E-08	1,8E-07	2,6E-08	1,8E-07	5,7E-07	4,7E-08	1,3E-07	1,9E-07	2,3E-07	2,8E-07	
Durée du prélèvement (h)	3,8	4,1	3,9	4,0	4,1	3,8	11,9	5,9	6,1	7,0	
Durée du prélèvement (s)	13800	14700	13920	14400	14820	13860	42900	21300	21840	25200	
Volume prélèvement	15,0	15,7	13,9	15,2	14,9	14,1	45,4	21,9	20,9	25,4	
(HAP <sub>0</sub> - HAP <sub>t</sub> ) / HAP <sub>0</sub>	0,001	0,001	0,000	0,001	0,005	0,000	0,003	0,002	0,003	0,004	
Erreur relative sur le prélèvement	NAP	0,323		0,082	0,323	0,166	0,101	0,650	0,311	0,082	0,323
	ACE	0,550	0,200	0,074	0,550	0,278	0,122	0,968	0,074	0,550	
	PHE			0,305		0,391	0,287		0,305		

Date	18/1/03 20:00 19/1/03 8:00	19/1/03 8:05 19/1/03 14:00	19/1/03 20:03 20/1/03 8:20	20/1/03 8:25 20/1/03 14:03	20/1/03 14:10 20/1/03 19:57	20/1/03 20:02 21/1/03 8:00	21/1/03 8:02 21/1/03 14:00	21/1/03 14:10 21/1/03 19:45	24/1/03 8:16 24/1/03 14:02	24/1/03 14:05 24/1/03 19:53
T en K	265,4	269,6	270,9	273,1	275,8	275,4	274,6	273,6	274,4	274,3
O3 ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	4	21	2	6	4	56	24	7	20	5
O3 (ppm)	1,7E-03	9,8E-03	9,7E-04	2,6E-03	2,0E-03	2,6E-02	1,1E-02	3,3E-03	9,2E-03	2,1E-03
O3 ( $\text{mol.m}^{-3}$ )	7,6E-08	4,4E-07	4,3E-08	1,1E-07	9,0E-08	1,2E-06	5,0E-07	1,5E-07	4,1E-07	9,4E-08
Durée du prélèvement (h)	12,0	5,9	12,3	5,6	5,8	12,0	6,0	5,6	5,8	5,8
Durée du prélèvement (s)	43200	21300	44220	20280	20820	43080	21480	20100	20760	20880
Volume prélèvement	42,3	20,1	42,3	19,7	21,3	43,4	21,8	16,7	20,3	22,2
(HAP <sub>0</sub> - HAP <sub>t</sub> ) / HAP <sub>0</sub>	0,002	0,005	0,001	0,001	0,001	0,028	0,006	0,002	0,005	0,001
Erreur relative sur le prélèvement	NAP	0,407	0,467	0,337	0,342	0,060	0,093	0,083	0,159	0,082
	ACE			0,431		0,055	0,165	0,611	0,113	0,074
	PHE					0,165	0,445	0,278	0,154	0,305

Date	24/1/03 20:00 25/1/03 8:00	25/1/03 13:45 25/1/03 20:20	26/1/03 8:15 26/1/03 14:30	26/1/03 14:52 26/1/03 19:50	27/1/03 8:32 27/1/03 14:23	27/1/03 14:43 27/1/03 19:50	27/1/03 20:15 28/1/03 8:03	28/1/03 8:25 28/1/03 14:04	28/1/03 14:25 28/1/03 20:02	28/1/03 20:25 29/1/03 7:45	
T en K	269,8	269,7	271,7	272,8	273,2	273,4	273,7	275,2	276,2	272,4	
O3 ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	33	22	66	42	43	39	23	31	62	71	
O3 (ppm)	1,5E-02	1,0E-02	3,1E-02	2,0E-02	2,0E-02	1,8E-02	1,1E-02	1,4E-02	2,9E-02	3,3E-02	
O3 ( $\text{mol.m}^{-3}$ )	6,9E-07	4,5E-07	1,4E-06	8,8E-07	9,0E-07	8,1E-07	4,7E-07	6,4E-07	1,3E-06	1,5E-06	
Durée du prélèvement (h)	12,0	6,6	6,2	5,0	5,9	5,1	11,8	5,6	5,6	11,3	
Durée du prélèvement (s)	43200	23700	22500	17880	21060	18420	42480	20340	20220	40800	
Volume prélèvement	45,8	24,9	24,0	18,2	21,2	19,4	44,1	21,0	20,9	33,7	
(HAP <sub>0</sub> - HAP <sub>t</sub> ) / HAP <sub>0</sub>	0,016	0,006	0,017	0,009	0,011	0,008	0,011	0,007	0,015	0,033	
Erreur relative sur le prélèvement	NAP	0,230	0,161	0,323	0,082	0,873	0,064	0,989	0,323	0,726	0,536
	ACE	0,320	0,758	0,550	0,074		0,184	0,804	0,221	0,426	0,234
	PHE	0,622	0,538		0,305		0,588		0,718		

Date	29/1/03 9:04 29/1/03 19:40	29/1/03 21:00 30/1/03 8:45	30/1/03 10:26 30/1/03 19:50	30/1/03 21:00 31/1/03 8:00	25/6/03 7:45 25/6/03 19:45	25/6/03 19:45 26/6/03 7:45	26/6/03 8:45 26/6/03 20:15	26/6/03 20:15 27/6/03 7:35	27/6/03 8:15 27/6/03 20:10	28/6/03 8:00 28/6/03 19:30
T en K	271,5	270,4	269,5	266,7	302,0	294,4	299,3	291,9	298,9	295,3
O3 ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	59	49	53	32	118	80			131	115
O3 (ppm)	2,8E-02	2,2E-02	2,4E-02	1,5E-02	6,1E-02	4,0E-02	0,0E+00	0,0E+00	6,7E-02	5,8E-02
O3 ( $\text{mol.m}^{-3}$ )	1,2E-06	1,0E-06	1,1E-06	6,7E-07	2,5E-06	1,7E-06	0,0E+00	0,0E+00	2,7E-06	2,4E-06
Durée du prélèvement (h)	10,6	11,8	9,4	11,0	12,0	12,0	11,5	11,3	11,9	11,5
Durée du prélèvement (s)	38160	42300	33840	39600	43200	43200	41400	40800	42900	41400
Volume prélèvement	37,1	41,8	32,8	38,3	32,2	30,9	25,3	30,3	24,1	30,2
(HAP <sub>0</sub> - HAP <sub>t</sub> ) / HAP <sub>0</sub>	0,026	0,024	0,020	0,014	0,064	0,043	0,000	0,000	0,069	0,058
Erreur relative sur le prélèvement	NAP	0,358	0,237	0,298	0,023	0,015	0,054	0,014	0,063	0,046
	ACE	0,150	0,081	0,738	0,084	0,212	0,714	0,195		
	PHE	0,878	0,374		0,548			0,803		

Date	28/6/03 20:30 29/6/03 8:00	29/6/03 8:20 29/6/03 19:50	29/6/03 20:00 30/6/03 7:50	30/6/03 20:10 1/7/03 7:50	4/7/03 8:00 4/7/03 20:00	4/7/03 20:00 5/7/03 7:30	5/7/03 8:06 5/7/03 19:36	5/7/03 21:10 6/7/03 8:10	6/7/03 8:30 6/7/03 19:30	6/7/03 21:30 7/7/03 7:30
T en K	288,5	302,0	301,3	293,8	285,2	281,4	291,2	282,6	293,4	284,0
O3 ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	64	129	106	97	53	11	98	18	106	20
O3 (ppm)	3,2E-02	6,7E-02	5,5E-02	4,9E-02	2,6E-02	5,3E-03	4,9E-02	8,7E-03	5,3E-02	9,7E-03
O3 ( $\text{mol.m}^{-3}$ )	1,3E-06	2,7E-06	2,2E-06	2,0E-06	1,1E-06	2,3E-07	2,0E-06	3,8E-07	2,2E-06	4,1E-07
Durée du prélèvement (h)	11,5	11,5	11,8	11,7	12,0	11,5	11,5	11,0	11,0	10,0
Durée du prélèvement (s)	41400	41400	42600	42000	43200	41400	41400	39600	39600	36000
Volume prélèvement	30,0	26,2	24,2	24,3	33,4	29,7	30,8	30,6	6,2	24,4
(HAP <sub>0</sub> - HAP <sub>t</sub> ) / HAP <sub>0</sub>	0,032	0,067	0,056	0,050	0,028	0,006	0,049	0,009	0,051	0,009
Erreur relative sur le prélèvement	NAP	0,021	0,116	0,049	0,035	0,011	0,017	0,064	0,021	0,278
	ACE	0,211		0,441	0,331	0,132	0,264		0,447	0,325
	PHE					0,984				

Date	7/7/03 8:11 7/7/03 19:40	7/7/03 21:20 8/7/03 7:50	8/7/03 8:30 8/7/03 19:59	8/7/03 21:34 9/7/03 7:34	9/7/03 9:30 9/7/03 19:50	9/7/03 21:21 10/7/03 7:51	23/7/04 8:00 23/7/04 20:00	24/7/04 8:00 24/7/04 20:00	26/7/04 8:00 26/7/04 20:00	27/7/04 8:00 27/7/04 20:00
T en K	295,1	285,1	296,2	285,9	295,8	285,4	308,5	309,8	312,8	309,3
O3 ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	124	39	127	40	117	24	50	103	93	96
O3 (ppm)	6,2E-02	1,9E-02	6,4E-02	2,0E-02	5,9E-02	1,2E-02	2,6E-02	5,5E-02	5,0E-02	5,1E-02
O3 ( $\text{mol.m}^{-3}$ )	2,6E-06	8,2E-07	2,6E-06	8,4E-07	2,4E-06	5,1E-07	1,0E-06	2,1E-06	1,9E-06	2,0E-06
Durée du prélèvement (h)	11,5	10,5	11,5	10,0	10,3	10,5	12,0	12,0	12,0	12,0
Durée du prélèvement (s)	41340	37800	41340	36000	37200	37800	43200	43200	43200	43200
Volume prélèvement	23,6	18,9	22,5	18,3	21,1	18,8	31,2	21,5	25,1	25,5
(HAP <sub>0</sub> - HAP <sub>t</sub> ) / HAP <sub>0</sub>	0,062	0,018	0,064	0,018	0,053	0,011	0,028	0,057	0,052	0,053
Erreur relative sur le prélèvement	NAP	0,044	0,019	0,064	0,024	0,072	0,026	0,003	0,039	
	ACE		0,287		0,374		0,513	0,116	0,146	
	PHE									0,410

Date	28/7/04 8:00	21/2/05 20:00	22/2/05 8:15	22/2/05 20:10	23/2/05 8:10	23/2/05 20:20	24/2/05 20:10	25/2/05 8:15	25/2/05 20:15	26/2/05 8:15
	28/7/04 20:00	22/2/05 7:50	22/2/05 19:50	23/2/05 7:50	23/2/05 19:50	24/2/05 7:50	25/2/05 7:50	25/2/05 19:45	26/2/05 7:50	26/2/05 19:50
T en K	306,1	306,3	269,6	263,7	269,3	262,4	263,9	269,4	261,5	269,8
O3 ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	86	45	45	40	52	32	43	49	22	61
O3 (ppm)	4,5E-02	2,3E-02	2,1E-02	1,8E-02	2,4E-02	1,5E-02	2,0E-02	2,3E-02	9,6E-03	2,8E-02
O3 ( $\text{mol.m}^{-3}$ )	1,8E-06	9,3E-07	9,4E-07	8,4E-07	1,1E-06	6,8E-07	9,0E-07	1,0E-06	4,5E-07	1,3E-06
Durée du prélèvement (h)	12,0	11,8	11,6	11,7	11,7	11,5	11,7	11,5	11,6	11,6
Durée du prélèvement (s)	43200	42600	41700	42000	42000	41400	42000	41400	41700	41700
Volume prélèvement	21,6	13,3	19,6	19,8	19,8	19,6	19,8	19,7	19,7	19,7
(HAP <sub>0</sub> - HAP <sub>t</sub> ) / HAP <sub>0</sub>	0,047	0,025	0,022	0,019	0,025	0,015	0,020	0,023	0,010	0,029
Erreur relative sur le prélèvement	NAP	0,093	0,081	0,069	0,087	0,062	0,022	0,060	0,075	0,056
	ACE	0,020	0,043	0,033	0,049	0,038	0,013	0,045	0,086	0,045
	PHE	0,694	0,052	0,030	0,062	0,062	0,066	0,086	0,094	0,048

Date	26/2/05 20:10	27/2/05 8:15	27/2/05 20:15
	27/2/05 7:50	27/2/05 19:50	28/2/05 8:00
T en K	266,7	269,7	265,1
O3 ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	49	81	57
O3 (ppm)	2,2E-02	3,7E-02	2,6E-02
O3 ( $\text{mol.m}^{-3}$ )	1,0E-06	1,7E-06	1,2E-06
Durée du prélèvement (h)	11,7	11,6	11,8
Durée du prélèvement (s)	42000	41700	42300
Volume prélèvement	19,9	19,9	19,9
(HAP <sub>0</sub> - HAP <sub>t</sub> ) / HAP <sub>0</sub>	0,023	0,038	0,027
Erreur relative sur le prélèvement	NAP	0,031	0,089
	ACE	0,023	0,080
	PHE	0,019	0,072

## Etude des artefacts de prélèvements et de la partition gaz-particules des HAP

**Résumé :** Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'atmosphère sont largement étudiés depuis de nombreuses années, en raison de l'impact sanitaire de ces composés sur l'homme. Du fait de leurs propriétés physico-chimiques, les HAP se répartissent dans les phases gazeuses et particulaires. Cette partition gaz-particule influe sur leur devenir (transport et réactivité) et sur leur impact sanitaire. Ceci rend nécessaire le prélèvement simultané dans les deux phases. Par ailleurs le parlement européen (directive fille n°2004/107/CE) a récemment décidé qu'ils devaient faire l'objet d'une surveillance et le benzo(a)pyrène (BaP) a été choisi comme étant représentatif de cette classe de composés. Dans les cas d'une étude gaz-particule des HAP ou d'un suivi réglementaire (du B(a)P en phase particulaire) la mesure est généralement effectuée par préleveur conventionnel haut volume. Or, de nombreux auteurs ont montré que ce type de préleveur engendrait de multiples artefacts. Ce travail a pour objectif d'améliorer la mesure biphasique des HAP (et plus généralement des composés organiques semivolatils) en validant un tube dénudeur préalablement calibré en laboratoire. Pour cela nous avons réalisé plusieurs campagnes de terrain afin de comparer le préleveur dénudeur au préleveur conventionnel. Les résultats nous ont permis d'observer des différences parfois très importantes entre les préleveurs notamment pour les HAP les plus réactifs (dont le BaP). Ceci semble indiquer une dégradation des HAP particulaires sur le filtre du préleveur conventionnel tandis que le filtre du préleveur dénudeur est protégé des oxydants gazeux par le tube dénudeur. Néanmoins, l'ampleur de cette dégradation n'est pas une fonction linéaire de la quantité d'oxydants. Elle semble être influencé par d'autres paramètres, tels que l'état de "vieillesse" de la particule. Enfin nous avons conçu et réalisé un dispositif expérimental permettant d'étudier la dégradation potentielle des HAP à l'intérieur du tube durant le prélèvement. Cette étude a été réalisée pour le naphthalène avec l'ozone comme oxydant.

**Mots clefs :** atmosphère, hydrocarbure aromatique polycyclique, HAP, tube dénudeur, partition gaz-particule, artefacts de prélèvement, aérosols.

## Sampling artefacts and gaz-particle partition of PAH

**Abstract:** Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) has been widely studied since several years because of their human health impact. Due to their physico-chemical properties, PAH in the atmosphere are present in particulate and gaseous phase. This gas-particle partitioning has a strong influence on PAH fate (degradation or deposition) and their health impact. So, for their study, a simultaneous sampling in the two atmospheric phases is necessary. In addition, the European Union (directive n°2004/107/CE) has recently decided that PAH should be monitored. Benzo(a)pyrene (BaP) has been chosen as tracer to represent this class of molecule. For both gas-particle partitioning study and for BaP monitoring, samplings are commonly carried out using high volume sampler. Unfortunately, several studies show that this kind of sampler induced sampling artefacts which could disturb the determination of the atmospheric concentrations in the two phases.

The aim of this work is to improve the sampling procedure of PAH by the validation of a denuder sampler previously calibrated under laboratory conditions. In this goal several field campaigns were carried out to compare particulate phase sampling and gas-particle partitioning with both conventional and denuder samplers. For concentrations in the particulate phase the results showed significant differences between the two samplers which could be important (up to a factor 10), especially for the most reactive PAH such as BaP. This could be the result of degradations occurring on the filter of the conventional sampler during sampling whereas the filter of the denuder sampler is protected from the oxidants by the denuder tube. The importance of the degradation artefact seems more linked to "the aged of particle" than to the concentrations of oxidant. On the other hand, no relevant differences were observed for the partition study of this kind of semi-volatile compounds between the two devices. Finally we conceived and realised an experimental device in order to study the reactivity of PAH occurring in the denuder tube during sampling. The study have been realised for naphthalene with ozone as oxidant.

**Key words:** atmosphere, PAH, gas-particle partition, denuder tube, high vol sampler, sampling artefacts, aerosol.