



HAL
open science

Etude expérimentale de la dégradation hétérogène des Composés Aromatiques Polycycliques (CAP) d'intérêt troposphérique

Killian Miet

► **To cite this version:**

Killian Miet. Etude expérimentale de la dégradation hétérogène des Composés Aromatiques Polycycliques (CAP) d'intérêt troposphérique. Océan, Atmosphère. Université Bordeaux 1, 2008. Français. NNT: . tel-00424794

HAL Id: tel-00424794

<https://theses.hal.science/tel-00424794>

Submitted on 17 Oct 2009

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.

**THESE PRESENTEE A
L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I**

Par Killian MIET

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENT

**Etude expérimentale de la dégradation hétérogène des
Composés Aromatiques Polycycliques (CAP) d'intérêt
troposphérique**

Soutenue le 5 décembre 2008, devant le jury composé de :

Claire Richard (Directeur de recherche, UMR 6505)
Christian George (Directeur de recherche, UMR 5256)
Henri Wortham (Professeur, Université de Provence)
Hélène Budzinski (Directeur de recherche, UMR 5255)
Eric Villenave (Professeur, Université Bordeaux 1)

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Directrice de thèse
Directeur de thèse

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION..... | 1 |
| CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE..... | 7 |
| I.1 L'atmosphère | 9 |
| I.1.1 Introduction..... | 9 |
| I.1.2 Composition chimique..... | 10 |
| I.1.3 Les oxydants troposphériques | 11 |
| I.2 Les aérosols atmosphériques | 15 |
| I.2.1 Origines et sources d'émission..... | 15 |
| I.2.2 Propriétés physiques | 17 |
| I.2.3 Composition chimique..... | 18 |
| I.2.4 Toxicité | 20 |
| I.2.5 Impacts atmosphériques..... | 22 |
| I.3 Les Composés Aromatiques Polycycliques | 24 |
| I.3.1 Sources..... | 24 |
| I.3.2 Impact sanitaire | 28 |
| I.3.3 Partition entre les phases gazeuse et particulaire | 33 |
| I.3.4 Distribution des CAP selon la taille des particules | 34 |
| I.3.5 Concentrations atmosphériques..... | 37 |
| I.4 Réactivité des HAP dans l'atmosphère | 43 |
| I.4.1 Réactivité photochimique des HAP particuliers..... | 43 |
| I.4.2 Réactivité chimique des HAP | 47 |
| I.5 Réactivité des HAP nitrés dans l'atmosphère | 59 |
| I.5.1 Réactivité photochimique | 59 |
| I.5.2 Réactivité chimique | 62 |
| I.6 Réactivité des HAP oxygénés dans l'atmosphère..... | 64 |

| | |
|---|------------|
| CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES..... | 67 |
| II.1 Particules modèles..... | 69 |
| II.1.1 Choix des particules | 69 |
| II.1.2 Préparation des particules | 70 |
| II.2 Suies de kérosène | 72 |
| II.2.1 Dispositif expérimental d'obtention des suies | 72 |
| II.2.2 Composés étudiés..... | 73 |
| II.3 Analyse des CAP particulières | 74 |
| II.3.1..Quantification..... | 74 |
| II.3.2..Protocole analytique | 76 |
| II.3.3..Dosage des CAP par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse | 82 |
| II.4 Réactivité des CAP particulières avec NO₂ et OH..... | 88 |
| II.4.1..Dispositif expérimental..... | 88 |
| II.4.2..Procédure expérimentale | 91 |
| II.4.3..Réactivité des CAP particulières avec NO ₂ | 93 |
| II.4.4..Réactivité des CAP particulières avec OH | 93 |
| II.5 Réactivité des CAP particulières avec O₃ | 96 |
| II.5.1..Dispositif expérimental..... | 96 |
| II.5.2..Procédure expérimentale | 97 |
| II.6 Analyse des données cinétiques | 99 |
| II.6.1..Conditions de pseudo-premier ordre | 99 |
| II.6.2..Constantes de vitesse de pseudo-premier ordre | 99 |
| II.6.3..Elémentarité de la réaction | 100 |
| II.6.4..Constantes de vitesse de second ordre..... | 101 |
| II.6.5..Détermination des incertitudes..... | 102 |
| II.7 Etude des produits d'oxydation..... | 103 |
| II.7.1..Identification des produits d'oxydation..... | 103 |
| II.7.2..Quantification des produits d'oxydation | 107 |

CHAPITRE III : ARTICLES.....109

Article n°1 : Réactivité hétérogène du pyrène et du 1-nitropyrene avec NO₂ :
Cinétique, produits d'oxydation et mécanisme111

Article n°2 : Réactions hétérogènes de l'ozone avec le pyrène, le 1-hydroxypyrene et
le 1-nitropyrene adsorbés sur des particules.....135

Article n°3 : Réactions hétérogènes des radicaux OH avec le pyrène et le 1-nitropyrene
particulaires d'intérêt atmosphérique.....165

Article n°4 : Réactions atmosphériques de la 9,10-anthraquinone adsorbée sur des
particules modèles.....183

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE..... 201

A – Contexte et objectifs.....203

B – Etude cinétique.....205

C – Etude des produits d'oxydation.....219

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....227

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....233

INTRODUCTION

Durant le dernier siècle, l'industrialisation et l'essor des transports ont joué un rôle essentiel dans l'évolution de la société. Ces activités étaient synonymes de progrès, de modernité et d'enrichissement. Mais depuis, la prise de conscience quant aux conséquences environnementales n'a cessé de croître. En effet, de grandes quantités de substances chimiques sont relâchées dans l'environnement, la plupart d'entre elles étant considérées comme dangereuses. L'introduction de ces composés implique des risques sérieux non seulement pour l'environnement et les organismes vivants, mais aussi pour la santé humaine. De nombreuses démarches ont été entreprises conduisant à une diminution des émissions. Cependant, beaucoup de travail reste encore à faire pour répertorier ces émissions et mieux comprendre leur devenir, afin d'évaluer leur impact et proposer des solutions.

Les trois biotopes terrestres sont touchés par la pollution. Parmi eux, l'atmosphère constitue un milieu très complexe, dans lequel coexistent à la fois des espèces gazeuses et des particules (solides ou liquides). A l'interface entre les océans, les continents et l'espace, l'atmosphère est en perpétuelle interaction avec ces milieux et joue un rôle essentiel pour la vie sur Terre (effet de serre, filtration d'une partie des rayons UV émis par le soleil, respiration...). Cependant, bien que l'air soit composé à plus de 99 % d'oxygène, d'azote et d'argon, de nombreuses espèces gazeuses et particulaires sont présentes dans l'atmosphère. Ces dernières, présentes à l'état de traces, peuvent être à l'origine d'un grand nombre de phénomènes atmosphériques tels que l'augmentation de l'effet de serre, la réactivité chimique ou photochimique, la baisse de la visibilité... Toutes ces conséquences ont conduit à un renforcement de la surveillance de l'air et à la prise de mesures pour réduire les émissions et leurs impacts. Ainsi, de plus en plus de lois sont mises en place, notamment au niveau de la France, comme la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie (LAURE) du 30 décembre 1996, suivie de nombreux décrets, mais également au niveau européen (Directive 2008/50/CE). Ces mesures ne sont toutefois pas suffisantes, conduisant à ignorer certains composés ou à une mauvaise connaissance du devenir des substances chimiques dans l'atmosphère.

Parmi les innombrables substances particulaires ou gazeuses qui sont émises dans l'atmosphère, certaines peuvent être directement néfastes pour l'organisme, ou subir des réactions photochimiques ou radicalaires formant secondairement divers composés chimiques nuisibles pour l'environnement et pour l'homme. Un des groupes de polluants les plus étudiés, présent dans les fumées d'usines ou encore les gaz d'échappement, est celui des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) produits lors de la combustion incomplète

de la matière organique. Du fait de leur faible pression de vapeur saturante, ces composés sont partagés entre les phases gazeuse et particulaire. Une fois émis dans l'atmosphère, leurs réactions atmosphériques vont conduire à la formation de nombreux produits d'oxydation. Certaines études ont montré que ces derniers pouvaient présenter une toxicité nettement plus élevée que celle de leurs composés parents. Bien que les HAP commencent à être réglementés au niveau national et européen, beaucoup d'entre eux ne sont pas pris en compte, malgré leur impact potentiel, tout comme leurs produits d'oxydation qui ne sont toujours pas considérés dans la toxicité globale des Composés Aromatiques Polycycliques (CAP). Ainsi, il apparaît important d'étudier le devenir des CAP une fois émis ou formés dans l'atmosphère, afin de déterminer leurs temps de vie et leurs produits d'oxydation, menant à une meilleure connaissance de leur impact sanitaire. De nombreuses études ont porté sur la dégradation des HAP en phase gazeuse, mais leur réactivité hétérogène reste encore mal connue, et encore plus celle de leurs produits d'oxydation.

Ainsi, le but de ce travail est de documenter le devenir des HAP et de leurs produits d'oxydation dans l'atmosphère. Les CAP adsorbés sur des particules solides sont-ils dégradés par les oxydants atmosphériques ? Quelle est l'influence des substituants sur leur réactivité ? Quelles sont leurs vitesses de dégradation ? Quels sont les paramètres influençant ces vitesses ? Quels sont les produits d'oxydation de ces réactions ? Mais aussi, ces produits sont-ils plus toxiques que les HAP dont ils sont issus ? L'ensemble des réactions présentées ici a été étudié dans l'obscurité, de façon à proposer des résultats cinétiques et mécanistiques sur des processus élémentaires.

La présentation de ce travail est axée autour de quatre chapitres. Dans un premier temps, la synthèse bibliographique expose le contexte justifiant l'intérêt de ce travail. Au cours de la deuxième partie sont présentés le matériel, les appareils et méthodes utilisés pour mener à bien l'étude des réactions des CAP particulières. Le chapitre suivant est constitué de 4 articles. Le premier s'intéresse à la réactivité hétérogène de NO_2 avec le pyrène et le 1-nitropyrène adsorbés sur des particules de silice. Les deux articles suivants présentent les résultats obtenus respectivement, sur la réactivité des pyrène, 1-nitropyrène et 1-hydroxypyrene avec l'ozone et le radical OH (en présence de NO_2). Le quatrième article est, quant à lui, consacré à l'étude des réactions de la 9,10-anthraquinone adsorbée sur des particules de silice. Enfin, le dernier chapitre synthétise le travail et les résultats obtenus au cours de cette thèse.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 L'atmosphère

I.1.1 Introduction

L'atmosphère qui enveloppe la Terre est un mélange de différents gaz et particules. Elle est constituée de plusieurs couches concentriques, dont les limites correspondent à des inversions du gradient vertical de température (Cf. Figure I.1). On distinguera ainsi : la troposphère, la stratosphère, la mésosphère et la thermosphère.

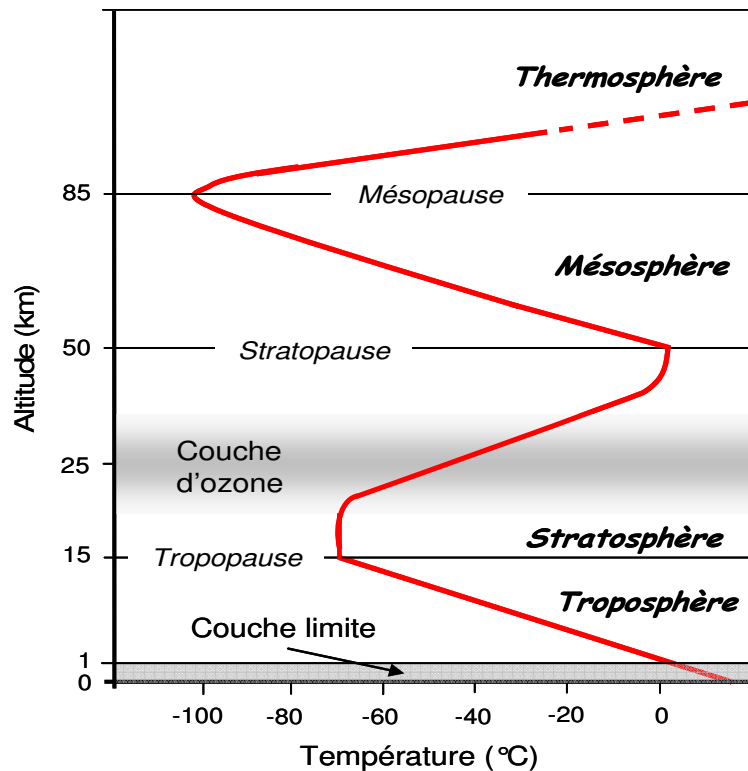


Figure I.1 : Couches et profil vertical des températures de l'atmosphère.

C'est dans la première couche que se manifeste principalement la pollution. En effet la troposphère constitue le réceptacle de toutes les émissions atmosphériques, d'origines naturelle ou anthropique (Cf. Figure I.2), et représente 80 % de la masse totale de l'atmosphère. Lorsqu'un composé est émis dans cette couche, il peut y subir des réactions photochimiques ou réagir avec d'autres composés atmosphériques, mais également être transporté vers la stratosphère ou être déposé à la surface de la Terre (Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 1986).

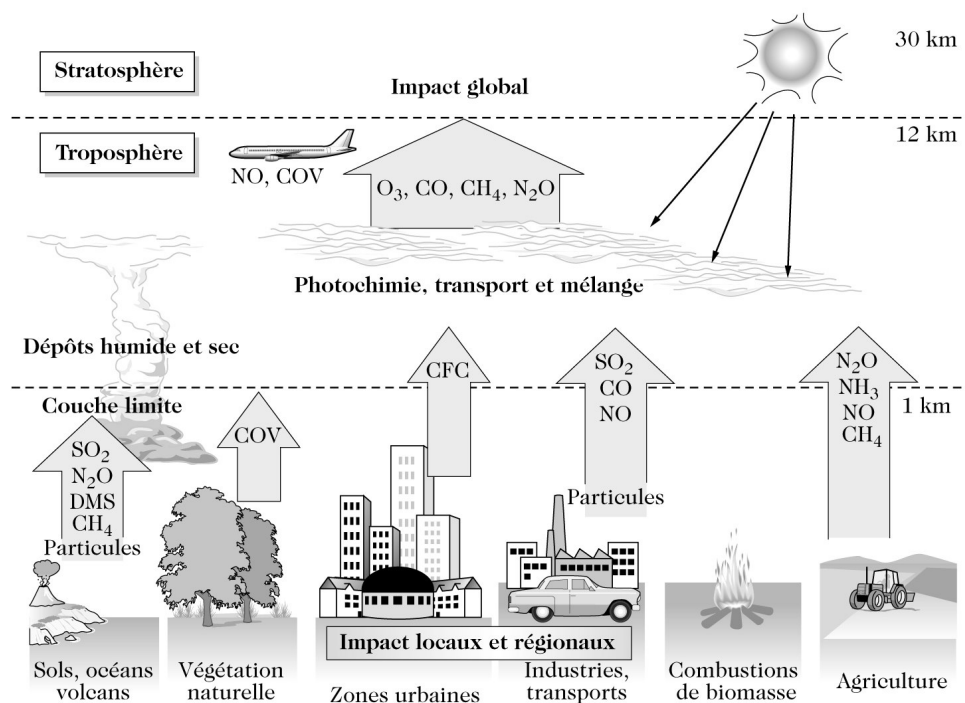


Figure I.2 : Représentation schématique des principaux processus de la chimie atmosphérique (Delmas et al., 2005).

La troposphère, et surtout la « couche limite », qui s'étend jusqu'à un kilomètre et où vivent majoritairement les hommes, présente donc un grand intérêt dans les études sur la pollution atmosphérique.

1.1.2 Composition chimique

L'atmosphère est constituée majoritairement d'espèces chimiques à l'état gazeux, dont les principales sont le diazote (N₂, 78 %), le dioxygène (O₂, 21 %) et l'argon (Ar, 1 %). En plus de ces trois éléments qui constituent 99,96 % de son volume sec, l'atmosphère contient un très grand nombre d'espèces chimiques comme les autres gaz rares, les oxydes de carbone, d'azote et de soufre, le dihydrogène, le méthane, l'ozone, l'ammoniac, les acides chlorés, nitrés et soufrés, mais aussi des composés organiques saturés, insaturés, aromatiques, oxygénés, soufrés et nitrés, ainsi que des espèces instables telles que les radicaux hydroxyle (OH), peroxydes (RO₂)... L'eau, quant à elle, joue un rôle particulier car son pourcentage peut varier de 0 à 4 % de la composition atmosphérique (0,33 % en moyenne) (Cf. Tableau I.1).

| Constituant | Formule chimique | Pourcentage volumique (%) | Temps de résidence moyen dans l'atmosphère |
|---------------------|--|----------------------------|--|
| Diazote | N ₂ | 78,084 | 15.10 ⁶ ans |
| Dioxygène | O ₂ | 20,948 | 8.10 ³ ans |
| Argon | Ar | 0,934 | infini |
| Dioxyde de carbone | CO ₂ | 0,0370 | 15 ans |
| Néon | Ne | 1,818.10 ⁻³ | infini |
| Hélium | He | 1,818.10 ⁻³ | infini |
| Méthane | CH ₄ | ~ 1,7.10 ⁻⁴ | 9 ans |
| Hydrogène | H ₂ | ~ 5,0.10 ⁻⁵ | 10 ans |
| Protoxyde d'azote | N ₂ O | ~ 3,1.10 ⁻⁵ | 150 ans |
| Monoxyde de carbone | CO | ~ 1,2.10 ⁻⁵ | 2 mois |
| Ozone | O ₃ | 2-200.10 ⁻⁶ | 1 à 2 mois |
| Ammoniac | NH ₃ | ~ 0,1 à 1.10 ⁻⁶ | 20 jours |
| Dioxyde d'azote | NO ₂ | ~ 1.10 ⁻⁷ | 1 jour |
| COV | C _x H _y O _z | ~ 0,1 à 1.10 ⁻⁶ | heures-jours |
| Dioxyde de soufre | SO ₂ | ~ 2.10 ⁻⁸ | 1 jour |
| Sulfure d'hydrogène | H ₂ S | ~ 2.10 ⁻⁸ | 1 jour |
| Vapeur d'eau | H ₂ O | Variable | 6 à 15 jours |

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

1.1.3 Les oxydants troposphériques

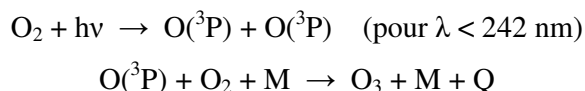
Dans l'atmosphère, on trouve des oxydants sous forme moléculaire (ozone, peroxyacetyl-nitrate...) ou radicalaire (OH, HO₂, RO₂, NO₃...) à très courtes durées de vie. Ces derniers, notamment le radical hydroxyle (OH), sont les principaux agents responsables des transformations chimiques dans l'atmosphère. Leurs concentrations sont très faibles, mais leur taux de production peut être très élevé. Ces composés présentent une grande importance dans la pollution troposphérique car ils jouent un rôle majeur sur les temps de vie de la plupart des composés organiques.

a. L'ozone

Si l'ozone (O₃) joue un rôle protecteur dans la stratosphère en absorbant une partie du rayonnement solaire, il constitue par contre, dans la troposphère, un polluant qui menace les voies respiratoires et diminue les défenses immunitaires.

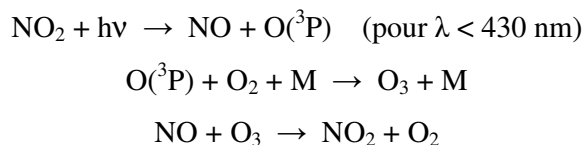
➤ *Ozone stratosphérique :*

Dans la stratosphère, l'oxygène et l'ozone absorbent des rayons UV qui pourraient causer des lésions irréversibles aux cellules organiques. Pour une longueur d'onde inférieure à 220 nm, l'oxygène stratosphérique absorbe une grande partie des radiations. Entre 220 et 330 nm, l'ozone stratosphérique joue son rôle de barrière protectrice contre les rayons UV (280 - 315 nm), principalement responsables du cancer de la peau. La présence d'ozone dans la stratosphère est donc essentielle au maintien de la vie sur Terre. La production d'ozone stratosphérique est décrite par le mécanisme de Chapman (1930), c'est-à-dire que la photolyse de l'oxygène par le rayonnement UV produit des atomes d'oxygène qui réagissent avec O₂ pour former une molécule d'ozone stable par suite d'un choc moléculaire (M) (et d'un dégagement de chaleur Q) :



➤ *Ozone troposphérique :*

Tandis que l'ozone stratosphérique est d'une importance fondamentale au maintien de la vie à la surface de la Terre, l'ozone troposphérique est néfaste pour la santé en raison de ses fortes propriétés oxydantes. L'ozone ne possède pas de source primaire directe. Il sera toujours présent dans l'atmosphère suite à des réactions chimiques nécessitant l'action d'un rayonnement lumineux. Ainsi, dans la troposphère, l'ozone se forme photochimiquement à partir d'oxygène et d'oxydes d'azote. La photodissociation du dioxyde d'azote aux longueurs d'ondes inférieures à 430 nm produit un atome d'oxygène, qui se combine ainsi à l'oxygène moléculaire pour former de l'ozone. Finalement, l'ozone formé va très vite réagir avec NO pour reformer du dioxyde d'azote (Bliefert et Perraud, 2001).



Dans les zones urbanisées, la présence de nombreux polluants organiques, notamment les Composés Organiques Volatils (COV), dans l'atmosphère perturbe le cycle précédent conduisant, à travers leur dégradation, à d'autres voies de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote. Ces mécanismes d'oxydation, qui déplacent l'équilibre naturel, conduisent à des concentrations d'ozone parfois très nettement supérieures à celles rencontrées dans des milieux naturels non pollués (Cf. Figure I.3).

La concentration journalière moyenne d’ozone mesurée dans des stations à faible bruit de fond est de l’ordre de 40 à 80 $\mu\text{g.m}^{-3}$ dans l’hémisphère nord (Vingarzan, 2004). Cependant les concentrations troposphériques peuvent être bien plus élevées. Les plus fortes concentrations sont atteintes après l’oxydation complète de NO, des heures après le début de la formation du smog (et souvent à des kilomètres de la source de pollution), pouvant ainsi dépasser 500 $\mu\text{g.m}^{-3}$, proche des agglomérations les plus polluées (European Environment Agency, 2006).

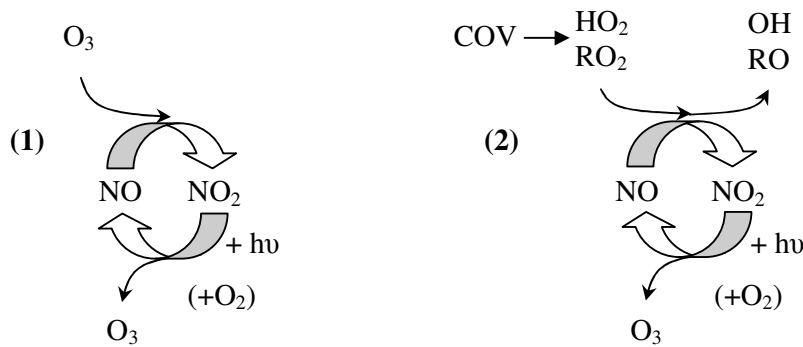


Figure I.3: Cycle de l’ozone troposphérique en milieu non pollué (1) et en milieu pollué (2) (en présence de COV, d’oxydes d’azote et de lumière).

b. Les oxydes d’azote

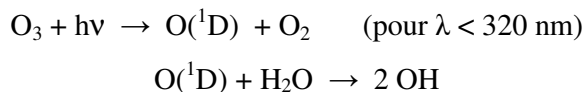
Les oxydes d’azote constituent une famille de composés formés d’azote et d’oxygène dont le protoxyde d’azote (N_2O , le plus abondant), le monoxyde d’azote (NO), le dioxyde d’azote (NO_2), le radical nitrate (NO_3), N_2O_5 ... Dans la chimie troposphérique, NO et NO_2 , communément appelés NO_x , sont les formes les plus importantes car beaucoup plus réactives. Ainsi ils jouent un rôle très important pour la qualité de l’air à cause de leur rôle central dans les cycles photochimiques de formation de polluants secondaires (ozone, PAN...). Ces composés sont principalement produits lors des processus de combustion de carburants fossiles ou de biomasse (50 % des émissions), à partir de l’azote organique du combustible et de l’azote dans l’air. L’activité biologique dans les sols constitue également une source importante (31 % des émissions) (Delmas et al., 2005).

D’un point de vue toxicologique, NO est réducteur et peu toxique, mais NO_2 est oxydant et doit être surveillé et contrôlé. Ainsi, la réglementation européenne a fixé pour

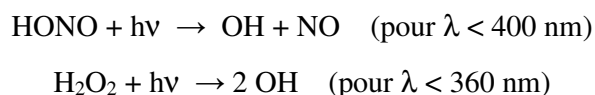
objectif une moyenne annuelle de concentration inférieure à $40 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour l'année 2010. Beaucoup de grandes zones urbaines, malgré des baisses régulières depuis quinze ans, ne satisfont pas encore cet objectif, comme l'agglomération parisienne, avec une moyenne annuelle en NO_2 de $63 \mu\text{g.m}^{-3}$ en 2007 (Airparif, 2008). Par contre, dès qu'on s'éloigne des sources, NO_2 est beaucoup moins concentré. Ainsi, dans les zones les plus reculées, sa concentration varie typiquement entre 0 et $20 \mu\text{g.m}^{-3}$. Cependant, les concentrations en NO_2 peuvent atteindre des concentrations de plus de $250 \mu\text{g.m}^{-3}$ dans les agglomérations les plus polluées, à proximité des lieux de trafic (Airparif, 2008).

c. Le radical hydroxyle

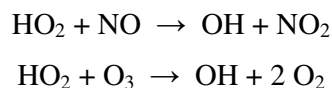
Le radical hydroxyle (OH) joue un rôle important dans l'atmosphère à cause de sa grande réactivité avec les composés organiques aussi bien qu'inorganiques qui peuvent y être présents. Même s'il a une durée de vie relativement courte, il possède cependant plusieurs sources, ce qui lui permet d'être quand même présent dans la troposphère, même si c'est en faible concentration. Ainsi, la première source, le jour, d'OH est la photodissociation de O_3 pour former de l'oxygène atomique, suivie de sa réaction avec une molécule d'eau :



La production de radicaux hydroxyles peut également provenir de la photolyse de HONO dans les atmosphères polluées, ainsi que de celle de H_2O_2 :



Une autre source importante de radicaux hydroxyles est la réaction de HO_2 avec NO (ou avec O_3), qui résulte d'une réaction en chaîne :



Les sources majoritaires initiales de radicaux OH le jour sont donc la photodissociation d' O_3 et, dans une moindre mesure, de HONO, mais la photo-oxydation du formaldéhyde et de l'acétone peuvent également jouer un rôle important dans la formation de ce radical. La nuit, la formation du radical OH est également possible, notamment par des

réactions initiées par le radical NO_3 , cependant ces sources restent très faibles par rapport à celles pouvant avoir lieu la journée.

En ce qui concerne les concentrations troposphériques, la moyenne globale annuelle est de l'ordre de $(5 - 10) \times 10^5$ molécules. cm^{-3} . Cependant, lors d'épisodes de pollution locale, comme lors de smogs photochimiques, les concentrations mesurées pourront être beaucoup plus élevées ; à l'inverse, en période hivernale, l'ensoleillement étant plus faible, les concentrations le seront beaucoup moins.

1.2 Les aérosols atmosphériques

Si l'atmosphère est principalement constituée de gaz, elle contient également de la matière en suspension (gouttelettes, particules), en phase liquide et solide, qui constitue l'aérosol atmosphérique.

Parmi l'ensemble des particules, celles qui présentent un intérêt quant à leur effet toxique sont principalement les particules solides. Celles-ci sont d'une très grande diversité, à la fois dans leurs origines, leurs sources d'émission, leurs compositions chimiques et leurs propriétés physiques : elles constituent donc des milieux particulièrement complexes.

1.2.1 Origines et sources d'émission

La source des particules détermine à la fois la composition et la taille des aérosols. Les particules organiques peuvent être émises directement dans l'atmosphère (source primaire), mais également être formées par réaction de composés en phase gazeuse (source secondaire). Les contributions relatives de ces deux sources dépendent aussi bien des types d'émission que des conditions météorologiques ou des conditions chimiques dans l'endroit considéré.

Une grande partie des particules solides a une origine naturelle. La majorité d'entre elles sont minérales et de taille assez grossière (supérieure à $10 \mu\text{m}$). Il existe de très nombreuses sources, et donc de variétés de particules. En effet, elles peuvent être formées par l'érosion éolienne des sols ou encore par l'entraînement de poussières terrestres par le vent

dans l'atmosphère. Cependant, les océans constituent une des sources naturelles les plus importantes car des sels marins sont injectés dans l'atmosphère sous l'effet d'un pétilllement résultant de l'éclatement de bulles à la surface des mers. Ces sels sont appelés embruns marins et sont à la fois des particules liquides et solides. A côté de ces émissions, des particules carbonées de taille plus réduite sont également émises naturellement lors d'éruptions volcaniques ou de feux de végétation (Bliefert et Perraud, 2001). Concernant les sources secondaires, de nombreux composés émis en phase gazeuse par la végétation, tels que les terpènes, peuvent être impliqués dans la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS).

En ce qui concerne les sources anthropiques, les particules sont essentiellement issues de processus pyrolytiques tels que les émissions industrielles, automobiles et domestiques, mais aussi les incinérations d'ordures. Ces particules sont essentiellement carbonées et fines, mais certaines plus grossières peuvent être émises par l'abrasion des pneus ou encore par les industries (cimenteries...). La formation d'AOS peut également être d'origine anthropique, notamment à partir de composés monoaromatiques tels que l'indène ou le 2-méthyl-styrène, relargués dans l'atmosphère, qui réagissent avec les oxydants troposphériques (Bliefert et Perraud, 2001).

| <i>Origine de la source</i> | <i>Sources</i> | <i>Flux (Mt.an⁻¹)</i> | |
|----------------------------------|--|----------------------------------|--------------------------------|
| | | <i>Estimation moyenne</i> | <i>Estimation min. et max.</i> |
| <u><i>Naturelles (90%)</i></u> | <i>PRIMAIRES</i> | | |
| | Poussières minérales | 2000 | 1000-3000 |
| | Sels de mer | 3000 | 1000-10000 |
| | Cendres volcaniques | 33 | 4-10000 |
| | Carbone organique (> 1µm) | 56 | 26-90 |
| | <i>SECONDAIRES</i> | | |
| | Sulfates biogéniques | 90 | 80-150 |
| | Sulfates volcaniques | 21 | 9-50 |
| | Carbone organiques (oxydation COV biogéniques) | 16 | 8-40 |
| | Nitrates | 4 | 2-8 |
| | TOTAL | 5220 | 2130-23340 |
| <u><i>Anthropiques (10%)</i></u> | <i>PRIMAIRES</i> | | |
| | Carbone organique (0-2µm) | | |
| | Feux de végétation | 54 | 45-80 |
| | Combustion fuel fossile | 28 | 10-30 |
| | Carbone élémentaire (0-2µm) | | |
| | Feux de végétation | 5,7 | 5-9 |
| | Combustion fuel fossile | 6,6 | 6-8 |
| | Poussières industrielles | 100 | 40-130 |
| | <i>SECONDAIRES</i> | | |
| | Sulfates | 120 | 70-220 |
| | Nitrates | 14 | 10-20 |
| | Carbone organique (oxydation des COV anthropiques) | 1 | 0,5-2 |
| | TOTAL | 330 | 250-660 |

Tableau I.2 : Flux d'émission de particules d'aérosol en Mt.an⁻¹ (Andreae, 1995).

1.2.2 Propriétés physiques

Les particules sont divisées en plusieurs catégories, en fonction de leur taille, qui peut varier de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres. Ainsi, en fonction de leurs sources et de leur nature, on peut séparer les particules en trois classes (Cf. Figure I.4) :

- le mode « nucléation » est constitué des particules ultrafines dont le diamètre est inférieur à 100 nm. Elles sont issues, en grande partie, de la combustion des moteurs ou des processus de conversion gaz-solide, c'est-à-dire de la condensation et/ou polymérisation d'espèces gazeuses de faible pression de vapeur saturante.
- le mode « accumulation » concerne les particules fines dont le diamètre est compris entre 100 nm et 2 µm. Elles proviennent soit de la coagulation des particules ultrafines entre elles, soit de la condensation d'espèces gazeuses sur des particules par nucléation hétérogène.
- le mode des « grosses particules » est constitué des particules ayant un diamètre supérieur à 2 µm et sont formées principalement par des processus mécaniques.

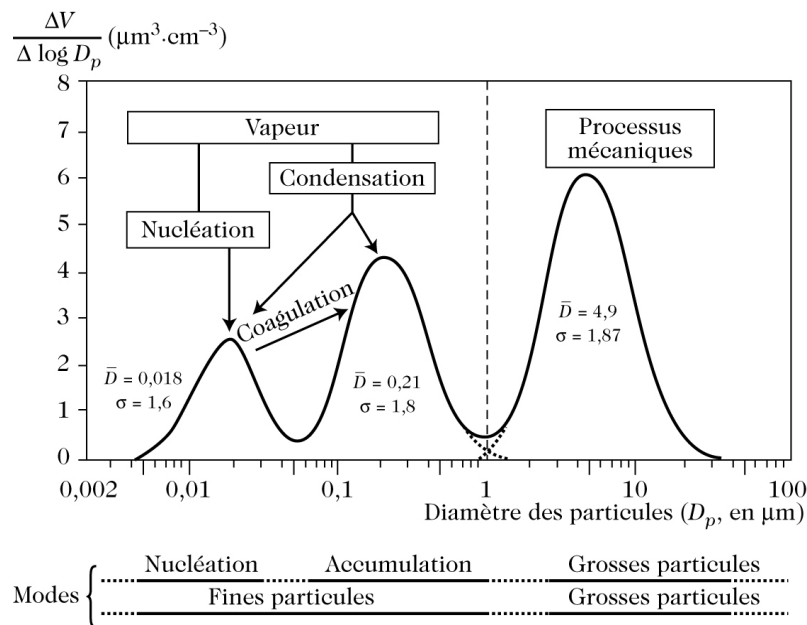


Figure I.4 : Distribution granulométrique tri-modale de l'aérosol atmosphérique en milieu urbain (Delmas et al., 2005).

Le temps de résidence des particules dans l'atmosphère est relativement faible et peut varier de quelques minutes à quelques semaines. Les particules sont éliminées du système atmosphérique principalement par deux mécanismes :

- dépôt à la surface terrestre par gravitation (dépôt sec). Ce mécanisme concerne principalement les grosses particules.
- incorporation dans des gouttelettes de nuage ou lors des précipitations (dépôt humide).

D'autres propriétés importantes caractérisent les particules telles que la surface spécifique, la porosité ou encore l'hygroscopicité. En effet, ces paramètres peuvent être très différents en fonction des particules et donc jouer un rôle important dans les réactions hétérogènes sur ces particules.

1.2.3 Composition chimique

La caractérisation et la classification des particules atmosphériques sont faites non seulement selon leurs propriétés physiques, mais également à partir de leur composition chimique, fortement dépendante de leurs sources d'émission. Ainsi, on distinguera principalement deux groupes : les aérosols minéraux et les aérosols carbonés.

a. Les aérosols minéraux

Comme il a été montré précédemment, l'érosion de roches ou de sables, ainsi que la formation des sels marins constituent les principales sources de particules minérales (ou inorganiques). Ainsi, les premières sont composées d'éléments chimiques tels que le silicium, l'aluminium, le calcium, le fer, le potassium, le manganèse, le titane et le strontium, souvent sous forme d'oxydes, et en proportions variées selon leurs sources. L'aérosol marin, quant à lui, est principalement constitué de sodium, de chlorures et de potassium, mais aussi de brome, de nitrates, de sulfates et d'ammonium (Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 1986). Certaines activités humaines (bâtiment, plâtrerie...) conduisent également à l'émission de particules de type minéral contenant principalement des oxydes de calcium, de silicium et d'aluminium. Les particules de glace et d'acides à l'état solide, situées dans la haute troposphère ou la stratosphère, font également partie de la classe des particules minérales.

b. Les aérosols carbonés

L'aérosol carboné est défini comme étant l'ensemble des particules contenant une forte proportion de carbone dans leur composition chimique. Ces particules sont essentiellement issues des processus de combustion, d'origine naturelle ou anthropique. La production de ces particules représente chaque année entre 12 et 24 millions de tonnes (Chughtai et al., 1999). Elles ont généralement des diamètres inférieurs à 1 μm . On distingue deux fractions dans l'aérosol carboné : le carbone élémentaire et le carbone organique.

➤ *Le carbone élémentaire (EC) :*

Le carbone élémentaire, appelé également « black carbon » ou carbone réfractaire est quasi-exclusivement constitué d'atomes de carbone non fonctionnalisés et hautement polymérisés. Sa structure s'apparente à du graphite impur. Il est émis directement dans l'atmosphère au cours de processus de combustion et est inerte chimiquement (Marchand, 2003). Les estimations des émissions globales d'EC sont de l'ordre de 10 à 12 millions de tonnes par an. Elles se répartissent de manière sensiblement égale entre les combustions de combustibles fossiles (6,6 $\text{Tg}\cdot\text{an}^{-1}$) et la combustion de biomasse (5,6 $\text{Tg}\cdot\text{an}^{-1}$) (Lioussse et al., 1996). Les émissions d'EC sont concentrées sur des zones géographiques réduites telles que des lieux densément peuplés (Amérique du nord, Europe, Chine...) ou caractérisés par des combustions de biomasse importantes (Amérique du sud, Afrique sub-saharienne...). Les feux de savane et de forêt tropicale constituent une source très importante d'EC avec un flux moyen annuel estimé entre 2,2 et 4,1 $\text{Tg}\cdot\text{an}^{-1}$ (Lioussse et al., 1996; Yamasoe et al., 2000). Au niveau urbain, la source véhiculaire est prépondérante (Miguel et al., 1998). Les facteurs d'émission sont très variables et dépendent de nombreux paramètres tels que le carburant utilisé ou les caractéristiques du moteur. La distribution granulométrique de l'EC, associée aux émissions véhiculaires, présente un caractère unimodal et centré sur les particules de 0,1 μm de diamètre (Venkatamaran et al., 1994).

En ce qui concerne les concentrations atmosphériques d'EC, il existe une grande variabilité spatiale. Ainsi, les plus faibles concentrations (de l'ordre de quelques $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) sont rencontrées dans les zones éloignées de toute source, comme l'Arctique et l'Antarctique alors que les plus élevées (40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) sont mesurées dans les mégapoles densément peuplées comme Santiago du Chili ou Taiwan (Chen et al., 1997; Didyk et al., 2000).

➤ *Le carbone organique (OC) :*

Le carbone organique (OC) peut être défini comme la fraction de l'aérosol regroupant tous les composés organiques fonctionnalisés. Il peut être émis directement dans l'atmosphère (OC primaire), mais peut aussi se former *in situ* par nucléation ou condensation des produits de dégradation photochimique des composés organiques volatils (OC secondaire). L'OC est ainsi constitué d'une multitude de composés organiques différents (Marchand, 2003).

Les concentrations d'OC sont globalement comprises entre quelques centaines de ng.m^{-3} , dans les régions les plus reculées, et quelques dizaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$ en milieu urbain. Comme pour l'EC, les concentrations d'OC sont plus faibles dans les milieux ruraux, même si ces différences sont moins accentuées. Au regard des contributions massiques, la part d'OC est, en atmosphère rurale, sensiblement équivalente à celle observée en milieux urbains. Ce phénomène traduit les apports différenciés d'OC soit anthropiques ou biogéniques primaires, soit secondaires. Il existe donc une grande variabilité dans les contributions de l'OC qui vont dépendre non seulement du type de source et de leur proximité du site étudié, mais aussi des conditions photooxydantes rencontrées au cours du transport de l'aérosol. L'interprétation des ces données est donc plus complexe que celles relatives à l'EC (Marchand, 2003).

1.2.4 Toxicité

Les teneurs très élevées de particules fines, notamment dans les atmosphères urbaines et périurbaines, ont un impact sanitaire majeur sur la population. Ainsi, de nombreuses publications ont souligné ces dernières années, le rôle des particules atmosphériques dans la survenue d'une vaste gamme d'effets sanitaires et leur impact sur les écosystèmes (Peters et al., 1997; Abbey et al., 1999; Salvi et al., 1999; Schwartz et al., 2002; de Kok et al., 2006; Villalobos-Pietrini et al., 2007).

Les particules dont le diamètre est inférieur à 10 μm ont un impact particulièrement élevé sur les hommes car elles ont un temps d'existence suffisamment long et, comme les gaz, peuvent pénétrer jusqu'aux poumons. La toxicité des particules dépend ainsi de nombreux paramètres dont les principaux sont leur composition chimique et leur taille. Ce dernier est un facteur important dans le processus d'inhalation, qui est la voie majoritaire d'introduction des

particules dans l'organisme, en dehors de l'ingestion. Plus les particules sont fines, plus leur pénétration dans le système respiratoire est profonde (Cf. Figure I.5) :

- les particules les plus grosses (diamètre $> 10 \mu\text{m}$) sont filtrées par le système ciliaire du nez et ne parviennent pas à pénétrer dans le système respiratoire. Elles peuvent toutefois être absorbées par voie digestive et avoir des effets extra-pulmonaires.
- entre 2 et $10 \mu\text{m}$ (fraction thoracique), les particules sont piégées efficacement en amont des poumons. Elles peuvent se déposer au niveau de l'arbre respiratoire trachéo-bronchique. Elles ont un effet localisé sur les voies respiratoires supérieures (larynx, trachée, bronches...) et sont généralement évacuées par des mécanismes naturels comme la déglutition ou la toux.
- les particules les plus fines, de diamètre inférieur à $2 \mu\text{m}$, peuvent atteindre les alvéoles pulmonaires et provoquer une irritation des parois de ces dernières. De plus, les particules peuvent transporter des composés toxiques qui pourront éventuellement passer la barrière sanguine.

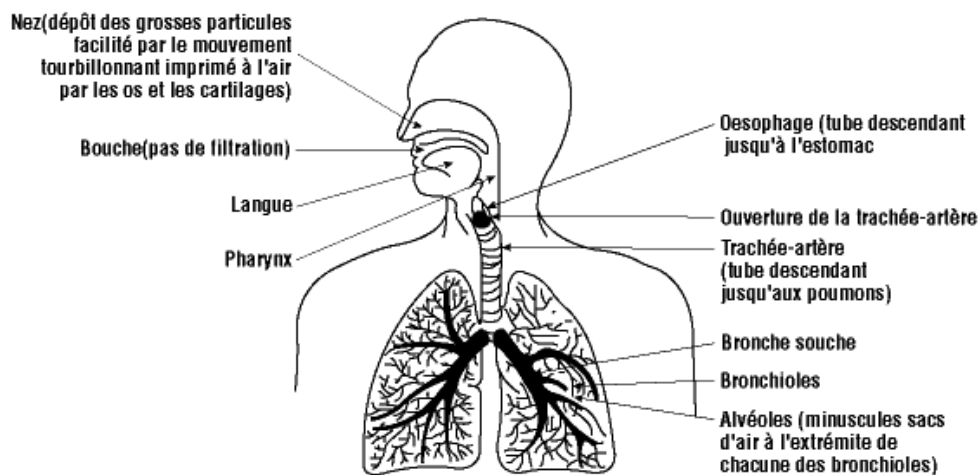


Figure I.5 : Schéma de l'appareil respiratoire.

(CCHST, http://www.cchst.ca/reponsesst/chemicals/how_do.html)

Il est aujourd'hui admis que le risque sanitaire provient essentiellement des particules les plus fines. Les manifestations leur étant attribuables peuvent être de nature épisodique (irritation aiguë de la muqueuse respiratoire, hypersensibilité et allergie réactionnelle, épisodes asthmatiques...), mais également chronique (irritation de la muqueuse respiratoire et

bronchite chronique, altération de la fonction respiratoire, asthme...), de par leur rémanence dans l'atmosphère urbaine.

Au niveau de la surveillance de la qualité de l'air, les indices particulières sont basés sur la mesure des particules de diamètre aérodynamique inférieur à 10 μm (PM10) ou à 2,5 μm (PM2.5). Cependant, si la majorité de la masse est associée aux particules de diamètre supérieur à 0,1 μm , c'est plus de 90% des particules qui, en nombre, ont des dimensions inférieures à 0,1 μm . C'est pourquoi l'intérêt se porte aujourd'hui vers la fraction ultrafine de l'aérosol, souvent d'origine anthropique, présentant une grande surface réactive et susceptible de pénétrer au plus profond de l'appareil respiratoire (Avakian et al., 2002; McDonald et al., 2004; Risom et al., 2005). De plus, les particules peuvent transporter des composés tels que les métaux lourds ou les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) pouvant présenter une forte toxicité (Adonis et al., 2003; Cormier et al., 2006).

La réglementation française du 15 février 2002 pour les particules en suspension < 10 μm de diamètre fixe une valeur guide de 30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne annuelle, avec comme limites supérieures une moyenne journalière de 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et une moyenne annuelle de 40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. La directive européenne 1999/30/CE concernant les PM10 stipule une valeur journalière de 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, similaire à celle fixée par la réglementation française, mais une valeur annuelle de seulement 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, inférieure à celle fixée par la réglementation française. Il est important de noter que sur les 10 dernières années, la concentration particulaire moyenne a diminué, malgré la hausse observée en 2007, principalement due aux nouvelles méthodes de mesure (prenant en compte les particules constituées de nitrate d'ammonium), mais aussi aux conditions météorologiques défavorables.

1.2.5 Impacts atmosphériques

La participation des aérosols dans les processus physico-chimiques de l'atmosphère est désormais reconnue. Toutefois, les différents rôles qu'ils jouent dans le compartiment atmosphérique sont encore loin d'avoir été complètement élucidés et l'évaluation de leurs effets demeure entourée de grandes incertitudes (IPCC, 2001).

- Les particules atmosphériques sont responsables de la majorité de la diffusion de la lumière observée notamment lors des épisodes de pollution urbaine, ayant pour conséquence la réduction de visibilité et la diminution du contraste (Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 1986). Par ailleurs, les particules carbonées, qui constituent la majorité de l'aérosol urbain, absorbent aussi en partie la lumière émise par le soleil.
- Les aérosols dans l'atmosphère peuvent directement influencer le climat. En effet, les aérosols, selon leur composition chimique absorbent ou réfléchissent les radiations solaires et contribuent à la fois au réchauffement et au refroidissement du climat. Malgré les incertitudes, il semble que les aérosols ont un effet global de refroidissement (IPCC, 2001).
- Les particules interviennent également indirectement dans les mécanismes climatiques. En jouant le rôle de noyaux de condensation, les particules favorisent la formation des nuages, et modifient ainsi le rapport des intensités lumineuses réfléchies et transmises (phénomène d'albédo) des gouttelettes, et donc les conditions d'irradiation lumineuse.
- Les particules participent également aux processus physico-chimiques atmosphériques en tant que support pour les réactions chimiques qualifiées alors d' « hétérogènes ». Ces réactions peuvent avoir lieu entre une molécule présente en phase gazeuse et la surface d'une molécule directement, ou entre une molécule en phase gazeuse et une molécule adsorbée à la surface d'une particule.

I.3 Les Composés Aromatiques Polycycliques

Les Composés Aromatiques Polycycliques constituent une famille de composés chimiques comprenant au moins deux noyaux aromatiques juxtaposés. Parmi ces composés, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, uniquement constitués de carbone et d'hydrogène, constituent la famille la plus étudiée. Cependant, de nombreux CAP ont été mis en évidence dans l'atmosphère tels que des hydrocarbures aromatiques hétérocycliques soufrés, azotés et oxygénés, mais également des HAP substitués (nitrés, oxygénés...). Dans ce travail, une attention particulière sera portée sur les HAP et leurs homologues substitués qui sont susceptibles de jouer un rôle important dans l'impact sanitaire atmosphérique des CAP.

I.3.1 Sources

➤ *Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques*

La formation des HAP peut avoir de nombreuses origines qui peuvent être regroupées en trois catégories. On peut distinguer les origines pyrolytiques, diagénétiques et pétrogéniques. Cependant, les deux dernières sont négligeables dans l'atmosphère, en comparaison des sources pyrolytiques.

Avant l'utilisation du charbon, du pétrole et du gaz naturel comme sources d'énergies, l'apport de HAP d'origine pyrolytique était principalement dû à des phénomènes naturels tels que les feux de forêts et de prairies ou encore les éruptions volcaniques. Aujourd'hui, c'est l'origine pyrolytique anthropique qui est considérée comme la source majeure de HAP dans l'atmosphère, notamment à cause des émissions industrielles, domestiques et automobiles. Les HAP pyrolytiques sont générés par des processus de combustion incomplète de la matière organique à haute température. Les mécanismes mis en jeu lors de leur formation font intervenir la production de radicaux libres par pyrolyse à haute température ($\geq 500^\circ\text{C}$) de la matière fossile (pétroles, fioul...) ou de la matière organique (bois, végétation...) dans des conditions déficientes en oxygène (Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 1986; Bauschlicher Jr et Ricca, 2000; Ravindra et al., 2008). Les HAP d'origine pyrolytique proviennent de la combustion du carburant automobile, de la combustion domestique (charbon, bois...), de la production

industrielle (aciéries...), de la production d'énergie (centrales électriques fonctionnant au pétrole ...) ou encore des incinérateurs.

En France, en 2004, les émissions anthropiques de HAP sont dominées par le secteur domestique, dû fait de la consommation énergétique (85 %). Ensuite viennent le secteur des transports routiers, notamment des véhicules diesel (12 %), puis celui de l'industrie manufacturière (1 %) (CITEPA, 2006).

➤ *Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques nitrés*

La distribution des isomères de HAP nitrés dans des échantillons d'air ambiant a montré une différence importante avec celle observée dans des émissions produites lors de combustion. Ainsi les 2-nitropyrène (2-NP) et 2-nitrofluoranthène (2-NF) sont omniprésents dans les matières particulaires atmosphériques, alors que ces composés sont absents ou quasiment absents des matières particulaires prélevées directement après la combustion (Pitts Jr et al., 1985). Ainsi, deux processus de formation des HAP nitrés à partir des HAP parents peuvent être distingués :

- par nitration directe au cours de combustions incomplètes.
- dans l'atmosphère soit par des réactions en phase gazeuse, soit par des réactions entre les phases gazeuse et particulaire.

i. Emissions primaires lors des processus de combustion

Les HAP nitrés ont été détectés dans les émissions particulaires d'échappement des véhicules à moteur, notamment celles des véhicules diesel (Schuetzle et al., 1982). L'intérêt qui leur est porté depuis le début des années 80 s'explique par la corrélation entre la présence de ces composés dans les suies d'échappement des véhicules diesel et leur action mutagène directe sur les bactéries (test d'Ames), ainsi que leur possible caractère cancérigène chez l'homme (IARC, 1989). Le nombre de HAP nitrés quantifiés dans les études de cette époque est souvent limité par le nombre de composés étalons disponibles à cette période (Kielhorn et al., 2003). Par exemple les travaux de Paputa-Peck (1983) font état d'environ cent HAP nitrés dans un extrait de particules diesel issues d'un véhicule léger, mais seulement dix-sept ont été alors clairement identifiés.

Les profils d'émission des HAP nitrés, comme pour les HAP, varient largement et sont intimement liés au type de véhicule utilisé, de carburant, de régime de fonctionnement... A titre d'illustration, le Tableau I.3 présente les concentrations des HAP nitrés dans trois matériaux (particules ou extraits) diesel de référence. En général, le 1-nitropyrene (1-NP) est le HAP nitré le plus abondant dans les échappements diesel (Paputa-Peck et al., 1983; Bamford et al., 2003; Kielhorn et al., 2003). Toutefois, le 1-NP n'est pas toujours le composé majoritaire. Par exemple, dans les échappements de poids lourds (diesel), le 2-nitrofluorène peut être le HAP nitré le plus abondant (Kielhorn et al., 2003). Globalement, les HAP nitrés identifiés dans les échappements des véhicules diesel concordent avec ceux formés par nitration électrophile de leurs HAP parents (Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000). Concernant les échappements de véhicules essence, les mêmes composés majoritaires que pour les véhicules diesel ont été détectés, mais à des concentrations bien inférieures (notamment pour le 1-NP). Ces composés ont également été identifiés dans les émissions de combustion de bois, d'incinérateurs, dans les émissions de chauffage au pétrole, gaz ou kérosène (Kielhorn et al., 2003).

| Composé | SRM 2975 | SRM 1975 | SRM 1650a |
|--------------------------|----------------|---------------|---------------|
| 1-nitronaphtalène | 42,1±2,7 | 13,6±0,5 | 86,4±2,3 |
| 2-nitronaphtalène | 124,0±4,0 | 37,1±0,9 | 238,0±3,0 |
| 2-nitrofluorène | <2 | <2 | 46,2±2,6 |
| 9-nitroanthracène | 2928,0±63,0 | 1284,0±16,0 | 6080,0±190,0 |
| 9-nitrophénanthrène | 454,0±20,0 | 205,0±5,0 | 510,0±9,0 |
| 4-nitrophénanthrène | 25,4±1,0 | 10,8±1,4 | 150,0±4,0 |
| 3-nitrophénanthrène | 189,0±15,0 | 80,3±4,1 | 4350,0±230,0 |
| 1-nitrofluoranthène | 133,0±10,0 | 48,4±6,3 | 274,0±12,0 |
| 7-nitrofluoranthène | <2 | <2 | <2 |
| 2-nitrofluoranthène | 188,0±8,0 | 71,0±3,0 | 201,0±12,0 |
| 3-nitrofluoranthène | 4301,0±330,0 | 1624,0±22,0 | 65,2±7,4 |
| 4-nitropyrene | 173,0±11,0 | 68,2±2,4 | 135,0±8,0 |
| 8-nitrofluoranthène | 656,0±46,0 | 220,0±6,0 | 106,0±17,0 |
| 1-nitropyrene | 39640,0±1700,0 | 16070,0±590,0 | 18330,0±340,0 |
| 2-nitropyrene | <4 | <4 | <4 |
| 7-nitrobenz[a]anthracène | 5300,0±380,0 | 1962,0±70,0 | 995,0±68,0 |
| 6-nitrochrysène | 2368,0±70,0 | 900,0±15,0 | 44,4±3,4 |
| 6-nitrobenzo[a]pyrène | 1650,0±35,0 | 514,0±24,0 | 1442,0±47,0 |
| 1-nitrobenzo[e]pyrène | 1788,0±45,0 | 670,0±17,0 | <10 |
| 3-nitrobenzo[e]pyrène | 6857,0±210,0 | 1825,0±71,0 | 89,0±19,0 |
| 1-nitrobenzo[a]pyrène | <5 | <5 | <5 |
| 3-nitrobenzo[a]pyrène | <5 | <5 | <5 |
| 1,3-dinitropyrene | 1146,0±60,0 | 538,0±40,0 | 44,4±8,5 |
| 1,6-dinitropyrene | 2543,0±220,0 | 934,0±14,0 | 84,5±6,2 |
| 1,8-dinitropyrene | 3580,0±160,0 | 1377,0±43,0 | <9 |

Tableau I.3 : Concentrations des HAP nitrés dans les particules diesel (ng.g⁻¹) (Bamford et al., 2003).

ii. Formation des HAP nitrés dans l'atmosphère

L'hypothèse de la formation en phase gazeuse des HAP nitrés a été proposée pour la première fois afin d'expliquer la présence inattendue de 2-nitrofluoranthène (2-NF) et de 2-nitropyrène (2-NP) dans la matière organique particulaire collectée dans le bassin de Los Angeles (Pitts Jr et al., 1985). Ces deux HAP nitrés ne sont pas formés par nitration électrophile des HAP parents et ne sont pas identifiés (ou en dessous du seuil de détection) dans les échappements diesel (Cf. Tableau I.3) ou dans d'autres produits directs de combustion. Depuis cette étude, la présence de ces composés a été confirmée sur de nombreux autres sites aux caractéristiques très diverses (ruraux, urbains, forêts...) et à des concentrations, pour le 2-nitrofluoranthène, excédant celles du 1-NP (Atkinson et Arey, 1994; Ciccioli et al., 1995; Wilson et al., 1995; Dimashki et al., 2000; Marino et al., 2000; Feilberg et al., 2001; Bamford et Baker, 2003).

Dans l'atmosphère, les réactions des HAP avec les oxydants troposphériques montrent leur importance dans la formation de HAP nitrés. Ainsi, les réactions de HAP en phase gazeuse ou particulaire avec le radical OH, suivi de l'addition de NO₂, conduit à la formation de HAP nitrés tels que le 2-NF, le 2-NP ou encore le 3-nitrofluorène, des composés non détectés dans les émissions primaires au cours de la combustion. D'autres réactions telles que l'addition de NO₃ sur les HAP, suivie d'une réaction avec NO₂ et de l'élimination d'acide nitrique peuvent également être à l'origine de la formation de HAP nitrés (Cf. Partie I.4.2).

➤ *Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques oxygénés*

La formation des HAP oxygénés, comme pour les HAP nitrés, peut se faire soit directement au cours de la combustion (rejets automobiles, chauffage domestique, émissions industrielles...), soit par des réactions chimiques initiées par des oxydants atmosphériques (notamment ozone et radical OH) ou par photolyse (Cf. Partie I.4.2). De plus, les HAP oxygénés semblent aussi pouvoir provenir de la dégradation des HAP nitrés sous l'action de la lumière ou des oxydants atmosphériques (Atkinson et al., 1989; Muck et al., 2002).

1.3.2 Impact sanitaire

➤ *Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques*

Dès 1930, les effets nocifs des HAP sur la santé humaine et animale ont été mis en évidence (Kennaway et Hieger, 1930). Depuis ces travaux, plus de trente HAP ont été identifiés comme présentant des effets toxiques, cancérigènes et mutagènes. Ceci a conduit au classement de seize HAP sur la liste des polluants prioritaires de l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (US EPA). Certains de ces composés font également partie des listes des polluants prioritaires de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et de l'Union Européenne (UE). De plus, de nombreux HAP sont aujourd'hui reconnus comme cancérigènes par l'Association Internationale de Recherche sur le Cancer (IARC, 1983).

Les HAP sont biotransformés selon de multiples voies aboutissant, pour la plupart, à des intermédiaires époxydiques impliqués dans la génotoxicité. Ainsi, la biotoxification des HAP se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, les étapes de fonctionnalisation, par l'intermédiaire d'enzymes, le cytochrome P450 (*CYP1A1*) et l'époxyde hydroxylase (*EH*), conduisent à la formation d'un diol-époxyde, qui peut être responsable d'adduits sur les sites nucléophiles de l'ADN. Ces mutations peuvent, à terme, aboutir au développement de cancers. Cependant, il existe également des mécanismes de biodétoxification des HAP, notamment par conjugaison des métabolites avec le glutathion S-transférase (*GST*) ou les glucurono- et sulfo-transférases, éliminés ensuite par voie urinaire (Hecht, 2002).

La Figure I.6 présente différentes voies métaboliques conduisant à la biotoxification et à la biodétoxification du benzo[a]pyrène (B[a]P), qui est un des HAP les plus toxiques et reconnu comme cancérigène par l'IARC (1983). En effet, plusieurs travaux ont montré que son pouvoir cancérigène était un des plus élevés parmi ses homologues (INERIS, 2003). Compte tenu de sa forte toxicité et du grand nombre de données dans la littérature, à la fois en termes de concentrations et d'effets sur la santé, ainsi que de sa présence dans des circonstances variées d'émission, le B[a]P a été proposé comme étant l'indicateur le plus pertinent pour évaluer le risque associé à l'exposition aux HAP, dans l'atmosphère ambiante. Les métabolites hydroxylés du B[a]P constituent les produits de détoxification dans les urines, pouvant servir de biomarqueurs d'exposition au B[a]P, tel que le 3-hydroxyB[a]P (Förster et al., 2008).

Il est important de noter que d'autres HAP mesurés dans l'air, tel que le dibenzo[a,l]pyrène, présente un pouvoir cancérigène jusqu'à cent fois plus important que celui du B[a]P (Pääjärvi et al., 2004).

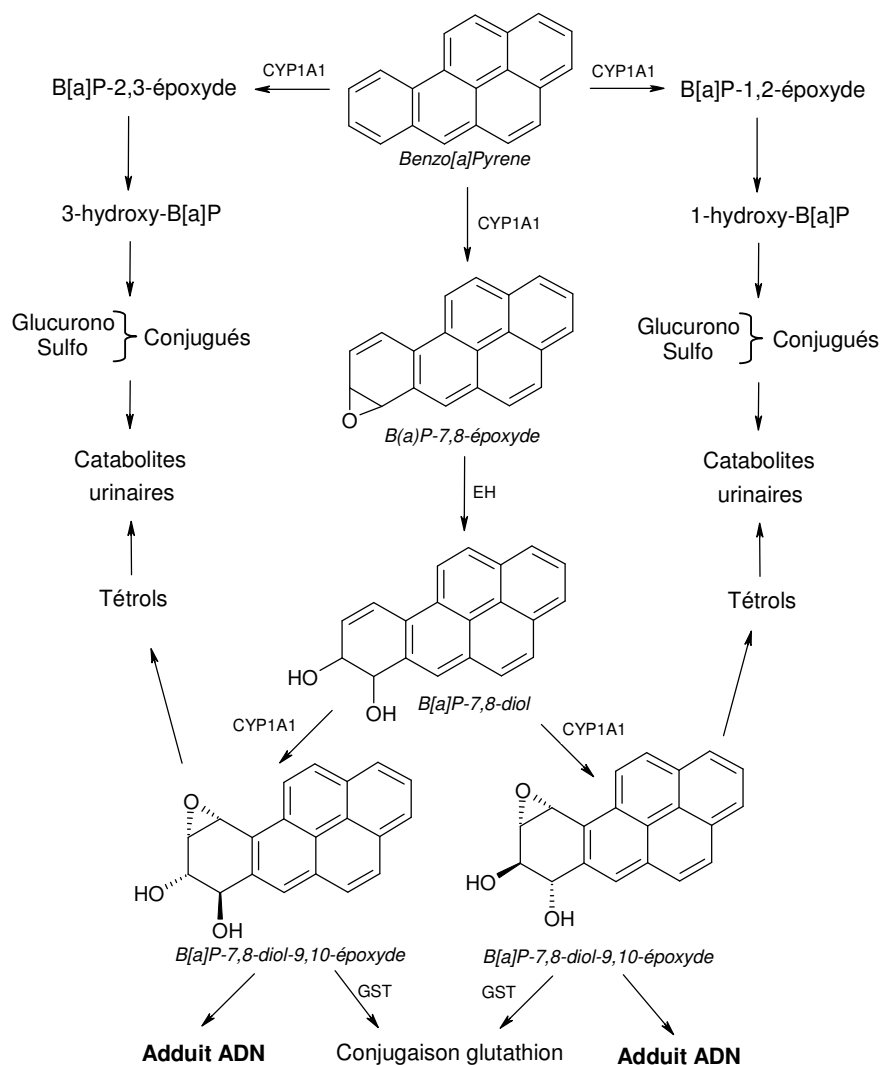


Figure I.6 : Métabolisation du B[a]P par l'organisme (Lodovici et al., 2004).

Malgré la toxicité avérée des HAP, peu de réglementations existent sur ces composés, que ce soit au niveau français ou européen. Cependant, une directive européenne (2004/107/CE), du 15 décembre 2004, définit la politique de surveillance dans l'air ambiant des HAP. Le B[a]P est cité comme traceur du risque cancérigène lié aux hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant. Six autres HAP sont également évoqués (benzo[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, indéno[1,2,3-cd]pyrène, dibenz[a,h]anthracène). En ce qui concerne le B[a]P, une valeur cible a été fixée à 1 ng.m^{-3} en moyenne annuelle.

➤ *Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques nitrés*

La toxicité des HAP est fortement liée à leurs structures, mais la position et l'orientation de groupements fonctionnels tels que NO₂ peuvent également avoir une grande influence. Des études ont montré que les dinitropyrènes sont plus génotoxiques que les nitropyrènes, mais également qu'il y a une hiérarchie entre les différents isomères, dépendante de la structure. Ainsi, le 4-nitropyrène est par exemple un cancérigène plus puissant que le 1-nitropyrène vis-à-vis des glandes mammaires du rat (Imaida et al., 1991; Purohit et Basu, 2000; Kielhorn et al., 2003).

Dans les approches de toxicité, la question des HAP nitrés est donc primordiale en matière de toxicologie en raison de leur fort pouvoir cancérigène avéré (Feilberg et Nielsen, 2000). En effet, ces composés sont souvent mesurés dans des échantillons naturels et sont soupçonnés de contribuer fortement (de l'ordre de 50 %) à l'activité mutagène des particules respirables (Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 1986; Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 1997). Certaines études ont montré que le pouvoir mutagène de certains HAP nitrés pouvait être nettement supérieur à celui du HAP parent (Durant et al., 1996). Ainsi, six HAP nitrés (1-NP, 3-NP, 2-NF, 6-nitrochrysène, 1,6-diNP et 1,8-diNP) identifiés dans l'atmosphère ont un caractère cancérigène confirmé (IARC, 1989).

Les tests de mutagénicité d'Ames (induction de mutations spécifiques chez différentes souches de bactéries *Salmonella typhimurium*) ont révélé que les HAP nitrés sont nettement plus actifs que les HAP parents, et ce, sans activation métabolique. Parmi eux, le 3,6-dinitroB[a]P, le 3,7-diNF, le 3,9-diNF, le 1,6-diNP et le 1,8-diNP présentent une activité mutagène exceptionnellement forte (Salmeen et al., 1984; Bail et Young, 1992; Ishii et al., 2000; Kielhorn et al., 2003). Durant et al. (1996) ont, quant à eux, testé l'activité mutagène de 6 HAP mononitrés et des 3 dinitropyrènes, susceptibles d'être présents dans des échantillons d'aérosols urbains. Pour cela, ils ont utilisé un test de mutagénicité basé sur des cellules humaines (h1A1v2), qui expriment le cytochrome P450A1, nécessaire pour la métabolisation de beaucoup de composés promutagènes. Ces tests ont mis en évidence la mutagénicité de ces composés.

De nombreuses voies de métabolisation peuvent aboutir, comme pour les HAP natifs, à des intermédiaires époxydés qui pourraient être impliqués dans la génotoxicité. Pour les HAP nitrés, diverses études ont mis en évidence d'autres voies de biotoxification métabolique

en présence de nitroréductases et de N-acétyl-transférases (NAT), pouvant conduire à des adduits à l'ADN. Ainsi, les HAP nitrés peuvent être activés par réduction catalysée par des enzymes du groupe nitro, puis métabolisés par différentes enzymes (Purohit et Basu, 2000). La Figure I.7 montre les différentes voies métaboliques du 1-nitropyrène, qui est un HAP nitré reconnu comme cancérigène pour l'homme par l'IARC (1989) et présent en quantités importantes dans les suies diesel, ainsi que dans les particules atmosphériques. Les métabolites du 1-nitropyrène hydroxylés sont les produits de la détoxification.

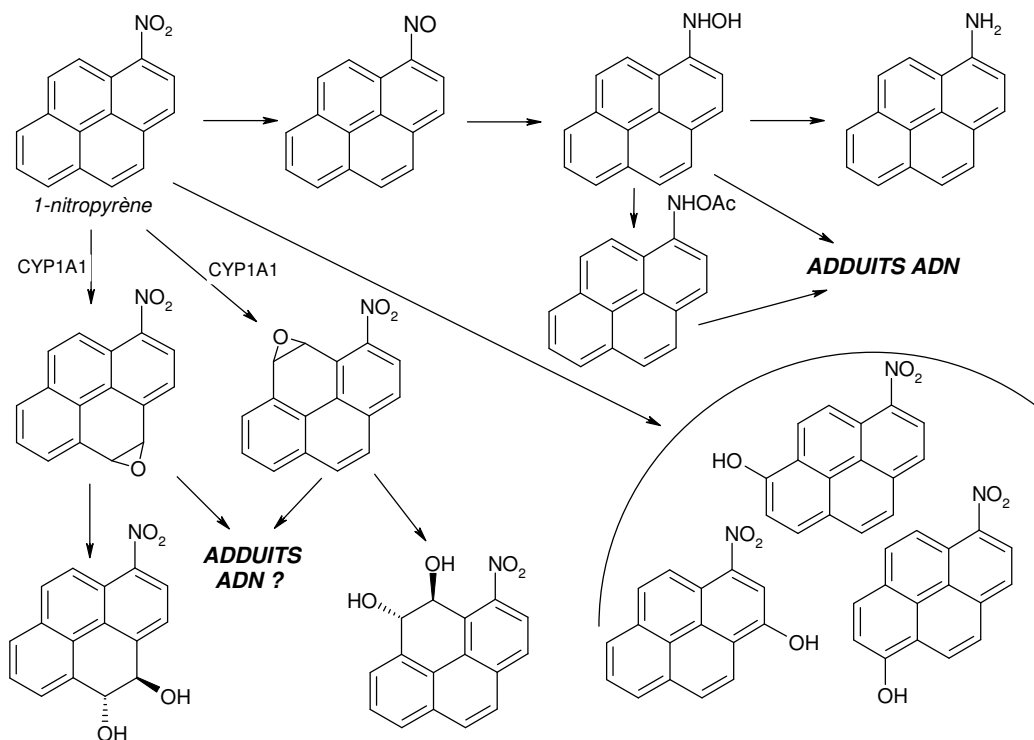


Figure I.7 : Voies de métabolisation du 1-nitropyrène (Purohit et Basu, 2000).

➤ Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques oxygénés

La toxicologie des HAP oxygénés est beaucoup moins bien documentée que celle des HAP nitrés. Toutefois, quelques données sur la mutagénicité de certains HAP oxygénés sont disponibles. Ainsi, le test Ames a été utilisé par Casellas et al. (1995), ainsi que Flowers-Geary et al. (1996) pour observer le pouvoir mutagène que pouvait présenter certains HAP oxygénés. Ces tests ont montré que les HAP oxygénés présentent un caractère mutagène généralement faible. De son côté, Thomas et al. (2002), en utilisant le test de mutagénicité Mutatox, ont observé que des fractions d'extraits sédimentaires contenant des HAP oxygénés (notamment avec des fonctions cétones) présentent une activité mutagène. Cependant, ces

tests sont effectués sur des bactéries, ce qui pose la question de la pertinence pour des organismes plus complexes.

Durant et al. (1996) ont testé l'activité mutagène d'une vingtaine de HAP oxygénés, susceptibles d'être présents dans des échantillons d'aérosols urbains. Pour cela, ils ont utilisé un test de mutagénicité basé sur des cellules humaines, qui expriment le cytochrome P450A1, nécessaire pour la métabolisation de beaucoup de composés promutagènes. Ces tests ont mis en évidence que les HAP oxygénés possèdent un pouvoir mutagène, mais que celui-ci était assez faible. Toutefois, la benzo[c,d]pyrène-6-one présente un caractère mutagène fort, équivalent au tiers de celui du B[a]P. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse d'extraits organiques d'aérosols urbains (SRM 1649). Après fractionnement en fonction de la polarité, des tests de mutagénicité, comme celui utilisé précédemment, ont été effectués pour déterminer les fractions, et donc les composés, qui sont les plus mutagènes (Durant et al., 1998; Pedersen et al., 2004).

Le pouvoir mutagène des HAP oxygénés semble ainsi généralement faible. Toutefois, certains composés tels que la benzo[c,d]pyrène-6-one, l'anthanthrènequinone ou encore la benz[d,e]anthracène-7-one peuvent être très mutagènes. Compte tenu de la présence parfois très importante sur les particules atmosphériques, ces composés doivent être surveillés. En ce qui concerne le caractère cancérigène des HAP oxygénés, il semble qu'aucune donnée ne soit disponible.

➤ *Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques polysubstitués nitrés et oxygénés*

Les HAP mixtes, à la fois oxygénés et nitrés, présentent un grand intérêt sanitaire car ce sont des composés qui peuvent posséder un pouvoir mutagène considérable. Ainsi, Enya et al. (1997) ont étudié, à l'aide du test d'Ames, le pouvoir mutagène des nitrobenzanthrones (NBAO). Ces composés ont montré une activité mutagène considérable, notamment la 3-NBAO qui est comparable à celle du 1,8-diNP qui, à l'heure actuelle, est le mutagène direct le plus actif rapporté dans la littérature. Enya et al. ont également mis en évidence que la 3-NBAO était génotoxique. Ces résultats ont par la suite été confirmés par d'autres travaux (Watanabe et al., 2005). Ainsi, depuis une dizaine d'années, ce composé est considéré comme un des plus puissants mutagènes directs, ce qui a été confirmé par Phousongphouang et al. (2000). Ces derniers ont également montré la mutagénicité des nitropyrene lactones.

1.3.3 Partition entre les phases gazeuse et particulaire

A l'issue des processus de formation essentiellement pyrolytiques, les HAP sont émis dans l'atmosphère, compartiment à partir duquel ils peuvent ensuite se disperser dans les autres compartiments de l'environnement. Les HAP sont caractérisés par une large gamme de pression de vapeur saturante. En effet, à 298 K, la pression de vapeur saturante du naphthalène est de 10,4 Pa alors que celle du coronène est de 2.10^{-10} Pa (Hailwood et al., 2001). La valeur de cette propriété détermine ainsi si le composé sera présent plutôt en phase gazeuse ou en phase particulaire. Les HAP les plus légers, dont les pressions de vapeur saturante sont les plus élevées, seront majoritairement présents en phase gazeuse alors que les HAP les plus lourds seront plutôt liés à la phase particulaire (Terzi et Samara, 2004). En général, les composés possédant jusqu'à quatre cycles benzéniques seront en phase gazeuse alors que ceux possédant au moins cinq cycles seront plutôt présents dans la phase particulaire (Odabasi et al., 1999; Callén et al., 2008), comme le montre la Figure I.8.

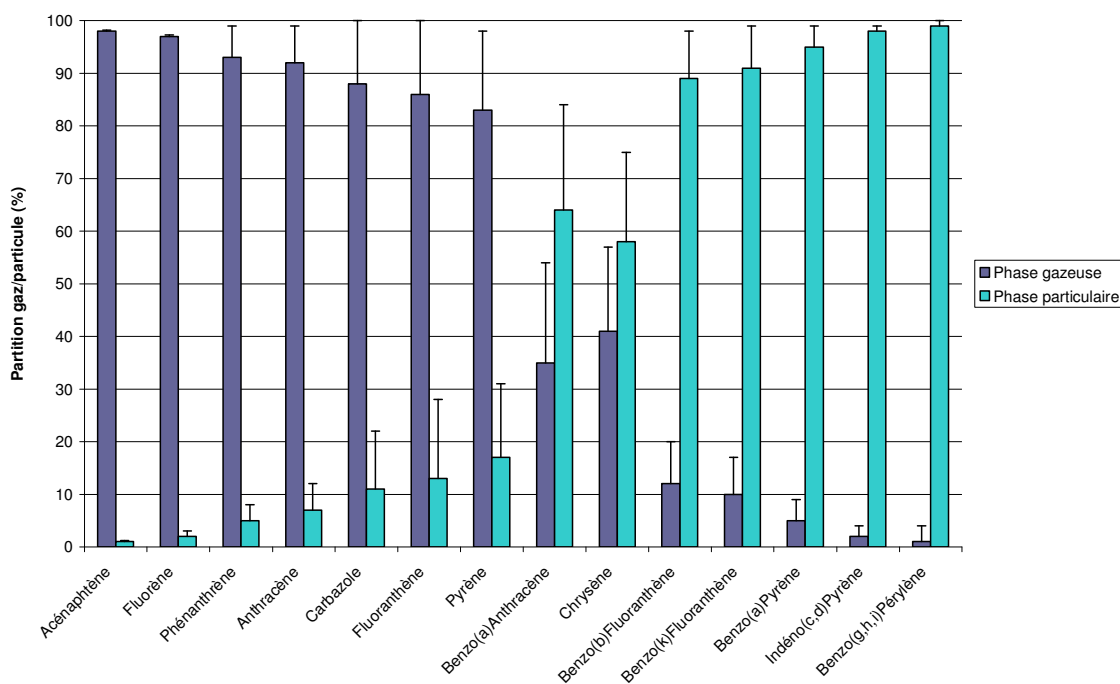


Figure I.8 : Partition gaz/particule des HAP dans l'atmosphère de Chicago (Odabasi et al., 1999).

La température ambiante est également un autre facteur influençant la partition gaz/particule. En effet, la pression de vapeur saturante dépendant de la température, plus la température augmente, plus les HAP auront tendance à être présents en phase gazeuse. Ainsi, en été,

le pourcentage de HAP dans la phase gazeuse est plus élevé qu'en hiver. Cependant, cette variation selon les saisons est beaucoup moins importante que celle liée au degré d'aromaticité des HAP (Odabasi et al., 1999).

Peu d'études portent sur la partition entre les phases gazeuse et particulaire des HAP nitrés et oxygénés. Il en ressort tout de même que les HAP nitrés possédant deux cycles aromatiques sont présents majoritairement en phase gazeuse (notamment les 1- et 2-nitronaphtalènes). Les autres HAP nitrés sont principalement présents en phase particulaire compte tenu de leur faible pression de vapeur saturante, encore moins élevée que celle de leurs homologues non nitrés (Kielhorn et al., 2003). Les HAP nitrés issus de réactions en phase gazeuse entre les HAP parents et les radicaux, comme les 2-NP et 2-NF, ont également tendance à se condenser immédiatement sur les particules présentes dans l'air ambiant (Fan et al., 1995). Toutefois, il est à noter que sous certaines conditions climatiques, des HAP nitrés possédant plus de deux cycles aromatiques peuvent également être présents en phase gazeuse (Dimashki et al., 2000; Bamford et Baker, 2003). En ce qui concerne les HAP oxygénés, tout comme les HAP nitrés, ils possèdent des pressions de vapeur saturante plus faibles que celles des HAP, ce qui conduira à leur présence très majoritaire en phase particulaire pour des composés possédant plus de deux cycles aromatiques.

1.3.4 Distribution des CAP selon la taille des particules

L'importance de la connaissance de la répartition des CAP selon la taille des particules est essentielle d'un point de vue toxicologique. En effet, comme on l'a vu précédemment, la taille des particules est le principal facteur influençant la zone de dépôt et donc d'accumulation des particules dans l'organisme, ainsi que leur temps de séjour dans l'atmosphère.

➤ *Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques*

Plusieurs études ont été entreprises sur la distribution des HAP adsorbés sur des particules atmosphériques. Ces travaux ont montré qu'en milieu urbain, la distribution des HAP est fonction de la distribution en taille des particules (Allen et al., 1996; Kameda et al., 2005). Il ressort de ces études que les HAP les plus légers se trouvent adsorbés sur les plus grosses particules, tandis que les HAP les plus lourds sont essentiellement adsorbés sur les

particules fines et ultra-fines. La Figure I.9 illustre cette tendance sur des prélèvements réalisés en milieu urbain (Boston).

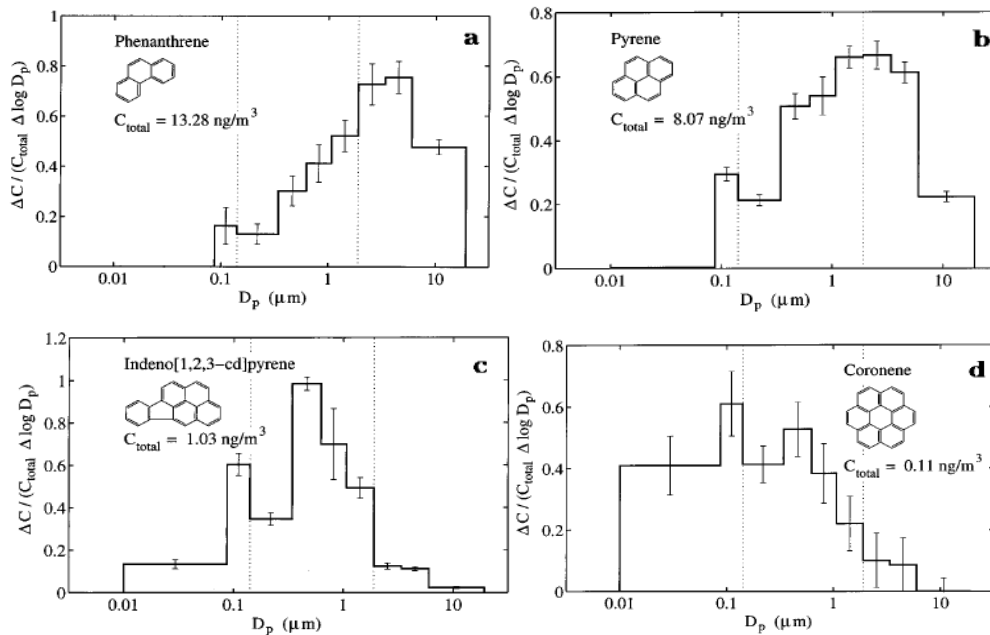


Figure I.9 : Distribution granulométrique de 4 HAP particulaires (Allen et al., 1996).

Ces études montrent une corrélation entre la taille des particules et la pression de vapeur saturante des HAP adsorbés. L'explication de telles distributions semble liée à un processus de volatilisation et de réadsorption des HAP les plus volatils (Allen et al., 1996). En effet, les HAP les plus légers, émis à l'état gazeux, pourront s'adsorber sur des particules de différentes tailles, alors que ceux déjà associés à des particules lors de l'émission pourront être désorbés puis réadsorbés sur des particules de plus grande taille. Par contre, les HAP les plus lourds resteront associés aux particules avec lesquelles ils ont été émis, essentiellement des particules fines et ultra-fines.

La distribution des HAP en fonction de la taille des particules atmosphériques évolue au cours du temps de résidence et de leur transport à plus longue échelle. La comparaison des distributions observées en zone urbaine avec celles en zone rurale montre l'évolution de la distribution au cours du transport des particules dans l'atmosphère. Les particules ayant un diamètre important sédimentent plus rapidement au cours du transport. On observe ainsi une diminution globale du diamètre moyen des particules. Loin de leurs sources, les HAP particulaires ne seront donc plus mesurés que sur les particules plus fines. Ceci implique donc que la baisse des concentrations en HAP particulaires affecte de façon plus importante les concentrations et la distribution des HAP les plus légers (Gardner et al., 1995; Offenberget

Baker, 1999). Albinet et al. (2006) ont observé que la distribution en taille des HAP était unimodale et centrée à environ 0,845 μm , que ce soit en été ou en hiver. Toutefois, ils ont observé qu'en été les HAP étaient significativement plus présents sur des particules plus grosses qu'en hiver.

➤ *Les HAP nitrés*

La distribution granulométrique des HAP nitrés a été étudiée par Cecinato et al. (1999), sur des prélèvements réalisés dans la banlieue de Rome, ce qui a mis en évidence que les HAP nitrés, directement émis à l'émission tel que le 1-NP, sont présents sur la fraction fine de l'aérosol (0,01 - 2,5 μm), mais aussi sur des particules plus grosses (2,5 - 10 μm). Les HAP nitrés d'origine photochimique, tels que le 2-NP et le 2-NF, sont plutôt associés à la fraction fine de l'aérosol. Ces observations sont également confirmées par l'étude de Jinhui et Lee (2000) pour le 1-NP, et par celle de Kawanaka et al. (2004) pour le 2-NP. Les travaux de Hayakawa et al. (1995), quant à eux, montrent que le 1-NP, ainsi que les 1,3-, 1,6- et 1,8-diNP prélevés dans le centre de Kanazawa (Japon) sont principalement associés aux particules de diamètre inférieur à 1,1 μm .

Plus récemment, Albinet (2006) a mesuré les concentrations en HAP nitrés en fonction de la taille des particules, dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne. Cette étude a montré que les distributions granulométriques de HAP nitrés peuvent varier avec la saison et les différents sites de prélèvement (trafic, urbain ou rural).

➤ *Les HAP oxygénés*

Allen (1997) s'est intéressé à la répartition des HAP oxygénés en fonction de la taille des particules dans l'aérosol urbain. Ainsi, on peut remarquer, sur la Figure I.10, que la fraction des HAP oxygénés sur les grosses particules ($D_p > 1,9 \mu\text{m}$) est étroitement liée à la masse moléculaire du composé considéré, et donc à leur pression de vapeur saturante. Après leur formation, les HAP oxygénés sont associés aux fines particules. Ils peuvent ensuite être transférés vers de plus grosses particules par des phénomènes de vaporisation, suivi d'une réadsorption. Les HAP oxygénés de plus haut poids moléculaire seront moins soumis à ce phénomène que les composés plus légers, et seront donc plutôt présents sur les fines particules atmosphériques.

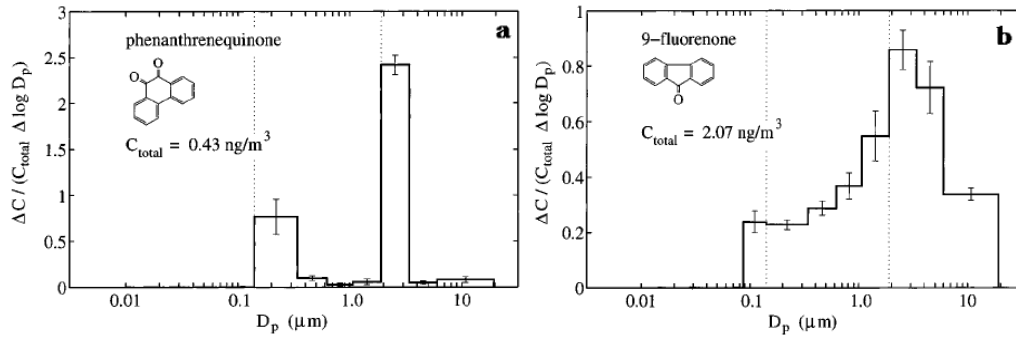


Figure I.10 : Distribution granulométrique de deux HAP oxygénés (Allen et al., 1997).

1.3.5 Concentrations atmosphériques

➤ Les HAP

Les concentrations en HAP, que ce soit en phase gazeuse ou particulaire, varient fortement avec le lieu de prélèvement, les conditions climatiques ou encore le moment de la journée. Le Tableau I.4 résume les concentrations moyennes annuelles typiques en Europe. On peut ainsi remarquer que les concentrations varient avec le lieu de prélèvement, et ainsi qu'elles sont les plus fortes dans les zones proches des sources de HAP.

| HAP | Zone reculée | Zone rurale | Zone urbaine | Zone de trafic | Zone industrielle |
|-------------------------------|--------------|-------------|--------------|----------------|-------------------|
| Anthracène | non détecté | 0,04-15 | | 0,2-0,6 | 1,1 |
| Benz[<i>a</i>]Anthracène | 0,00-0,02 | 0,01-0,9 | 0,2-1,3 | 0,6-4,2 | 0,37-42 |
| Benzo[<i>a</i>]Pyrène | 0,02 | 0,02-1,6 | 0,4-2 | 0,7-3,1 | 0,5-39 |
| Benzo[<i>e</i>]Pyrène | 0,01-0,02 | 0,18-1,1 | 0,2-2,1 | 0,9-3,7 | 0,65-80 |
| Benzo[<i>b</i>]Fluoranthène | 0,00-0,01 | 0,04-0,6 | | | 0,3-34 |
| Benzo[<i>ghi</i>]prérylène | 0,01 | 0,15-1,0 | 0,5-2,8 | 1-4,7 | 0,7-52 |
| Benzo[<i>k</i>]Fluoranthène | | 0,04-0,32 | 0,2-1 | | 0,3-17 |
| Chrysène | | 0,02-4,4 | 0,3-2,2 | | 0,3-37 |
| Coronène | 0,00-0,01 | 0,02-0,5 | 0,1-0,6 | 0,4-2,5 | 0,26-5,2 |
| Dibenz[<i>ah</i>]Anthracène | non détecté | 0,02-1,1 | 0,06-0,3 | 0,1-0,4 | 0,05-7,5 |
| Fluoranthène | 0,14 | 0,04-7,4 | | | 42 |
| Fluorène | 0,2-0,4 | 0,3-46 | | 9,9-16,7 | |
| Indéno[123- <i>cd</i>]Pyrène | 0,02-0,04 | 0,04-0,21 | 0,3-2,1 | 1,3-2,6 | 0,4-37 |
| Phénanthrène | 0,1-0,3 | 0,42-150 | | | 16 |
| Pyrène | 0,08 | 0,1-6,1 | 0,24-1,2 | 9,2-15 | 75 |

Tableau I.4 : Valeurs annuelles moyennes des concentrations de HAP sur différents sites européens (ng.m⁻³) (Hailwood et al., 2001).

Les concentrations des HAP particuliers dans l'atmosphère sont très variables, couvrant quatre ordres de grandeur. Elles sont globalement comprises entre quelques dizaines de pg.m⁻³ dans les régions les plus reculées comme l'Arctique (Jaffrezo et al., 1994) à quelques centaines de ng.m⁻³ dans certaines agglomérations comme Santiago du Chili (Didyk

et al., 2000). Les HAP et l'EC étant issus des mêmes sources, des remarques semblables pour les deux types de contaminants peuvent être effectuées sur la répartition spatiale des concentrations. Néanmoins, du fait de la réactivité des HAP, leurs concentrations déclinent plus rapidement que celles d'EC, au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la source. Le Tableau I.5 présente les concentrations en HAP particulières dans différents sites et différentes époques de l'année.

| Sites de prélèvement | Périodes de prélèvement | HAP (ng.m ⁻³) | Références |
|---------------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Fond urbain | | | |
| La Plata, Argentine | 1999-2002 | 3,3-5 | Rehwagen et al., 2005 |
| Leipzig, Allemagne | 1999-2002 | 0,2-3,8 | Rehwagen et al., 2005 |
| Guangzhou, Chine | Avril 2001-Mars 2002 | 23,7±18,4 | Li et al., 2005 |
| Lyon, France | Février 1999 | 10-60 | Besombes et al., 2001 |
| Paris, France | Avril 1998 | 10-45 | Leoz-Garziandia, 1998 |
| Londres, Royaume-Uni | Février-Mars 1997 | 5-130 | Kendall, 2001 |
| Naples, Italie | Juin-Juillet 1997 | 3-41 | Carrichia et al., 1999 |
| Barcelone, Espagne | 1989 | 5-300 | Aceves et Grimalt, 1993 |
| São Paulo, Brésil | Hiver 2000 | 2-3 | Vasconcellos et al., 2003 |
| Zone industrielle | | | |
| La Plata, Argentine | 1999-2002 | 2,8-11,04 | Rehwagen et al., 2005 |
| Zone rurale continentale | | | |
| Kinokalia, Grèce | Nov. 1993-Mai 1994 | 0,2-2 | Gogou et al., 1996 |
| Gers, France | Septembre 2002 | 0,1-0,6 | Albinet et al., 2003 |
| Zone montagnaise | | | |
| Ovre, Norvège (728m) | Mars-Juillet 1998 | 0,3-1,2 | Fernandez et al., 2002 |
| Gossenkölle, Autriche (2413m) | 1996-1997 | 0,2-0,7 | Fernandez et al., 2002 |
| Redo, Espagne (2240m) | 1996-1997 | 0,1-0,2 | Fernandez et al., 2002 |
| Vallée Chamonix, France (1000m) | Été 2000 | 0,7-2,1 | Albinet et al., 2003 |
| Vallée Chamonix, France (1000m) | Été 2001 | 10-155 | Albinet et al., 2003 |
| Zone péri-urbaine | | | |
| La Plata, Argentine | 1999-2002 | 0,42-3,79 | Rehwagen et al., 2005 |
| Leipzig, Allemagne | 1999-2002 | 0,93-1,97 | Rehwagen et al., 2005 |

Tableau I.5 : Somme des concentrations en HAP particulières pour 11 HAP (Fluo, Pyr, B[a]A, Chrys, B[b]F, B[k]F, B[e]P, B[a]P, IP, B[ghi]P et Cor) en ng.m⁻³.

En période hivernale, les concentrations en HAP particulières sont plus élevées en raison de l'utilisation du chauffage, de la dégradation atmosphérique moins importante, de la température plus faible (le partage entre les phases gazeuse et particulaire se déplace alors vers la phase particulaire) et de la plus faible dispersion des particules (plus grande stabilité de la colonne atmosphérique).

➤ Les HAP nitrés

Dans l'air ambiant, de nombreux HAP nitrés ont été détectés parmi lesquels les 1- et 2-nitronaphtalènes, les quatorze isomères du méthylnitronaphtalène (principalement en phase gazeuse), mais aussi les 2-nitrofluorène, 9-nitroanthracène, 9-nitrophénanthrène, 2-, 3- et 8-

nitrofluoranthènes, 1- et 2-nitropyrènes, 1,3-, 1,6-, et 1,8- dinitropyrènes, 6-nitrochrysène, ou encore le 7-nitrobenz[a]anthracène (Kielhorn et al., 2003). Généralement, le 2-nitrofluoranthène est le HAP nitré le plus abondant en phase particulaire. En phase gazeuse, les HAP nitrés les plus abondants sont les plus volatils tels que les nitronaphtalènes et les méthylnitronaphtalènes (Arey et al., 1987). Le Tableau I.6 regroupe les concentrations atmosphériques, relevées dans la littérature, de huit HAP nitrés relativement abondants dans la phase particulaire atmosphérique. Dans les zones reculées, les HAP nitrés se sont souvent révélés soit non détectables (n.d.), soit à des concentrations de l'ordre de quelques pg.m^{-3} . En Antarctique, les HAP nitrés les plus abondants en phase particulaire sont les nitronaphtalènes (entre 1 et 200 fg.m^{-3}) (Ciccioli et al., 1996). Dans les zones urbaines, les concentrations ne dépassent généralement pas 1 ng.m^{-3} , même si des valeurs maximales allant jusqu'à 13 ng.m^{-3} ont été observées (Kielhorn et al., 2003).

| Lieu de prélèvement | Périodes | 1-NP | 2-NP | 1,3-diNP | 1,6-diNP | 1,8-diNP | 2-NF | 3-NF | 2-Nfluo |
|---|-----------------------|-------|-------|----------|----------|----------|--------|------|---------|
| Zone urbaine, de trafic | | | | | | | | | |
| Milan (Italie) ^a | Hivers 1991 et 1993 | 220,0 | 300,0 | / | / | / | 1140,0 | / | / |
| Rome (Italie) ^a | Été 1991 | 70,0 | 70,0 | / | / | / | 470,0 | / | / |
| Naples (Italie) ^a | Hiver 1993 | 99,0 | 60,0 | / | / | / | 98,0 | / | / |
| São Paulo (Brésil) ^a | Hiver 1993 | 99,0 | 42,0 | / | / | / | 139,0 | / | / |
| Kanazawa (Japon) ^b | 1989 à 1996 | 170,0 | / | 0,6 | 1,1 | 1,0 | / | / | / |
| Athènes (Grèce) ^c | Hiver 1996 | 180,0 | 80,0 | / | / | / | 210,0 | / | / |
| | Été 1996 | 20,0 | 10,0 | / | / | / | 20,0 | / | / |
| Copenhague (Danemark) ^d | Hiver, printemps 1996 | 127,0 | 20,0 | / | / | / | 91,0 | 39,0 | / |
| Birmingham (Angleterre) ^e | Nov 95-Fév 1996 | 90,0 | / | / | / | / | 221,0 | / | / |
| Damas (Syrie) ^e | Janv-Fév. 1994 | 120,0 | / | / | / | / | 230,0 | / | / |
| | Janv.-Mars 1995 | 193,0 | / | / | / | / | 256,0 | / | / |
| Shenyang (Chine) ^f | Hiver 2001 | 178,6 | / | 2,0 | 1,5 | 0,9 | / | / | / |
| | Été 2001 | 28,9 | / | 0,6 | 0,4 | 0,3 | / | / | / |
| Baltimore (USA) ^g | Hiver 2001 | 27,0 | 6,5 | < 0,7 | < 1,0 | < 0,7 | 60,0 | 0,5 | 0,4 |
| | Été 2001 | 8,1 | 2,7 | < 0,7 | < 1,0 | < 0,7 | 99,0 | 0,3 | 0,1 |
| Osaka (Japon) ^h | Décembre 2002 | 58,1 | 4,9 | / | / | / | 10,9 | 1,4 | / |
| | Juillet 2003 | 26,2 | 12,4 | / | / | / | 71,4 | 1,1 | / |
| Vallée de Chamonix (France) ⁱ | Hiver 2002-2003 | 53,7 | 186,2 | 17,4 | n.d. | 30,6 | 167,5 | | 1,1 |
| | Été 2003 | 7,1 | 27,7 | 2,1 | 0,0 | 10,1 | 29,7 | | 1,2 |
| Zone rurale, régions reculées | | | | | | | | | |
| CNR Pyramid (Népal) ^a | Automne 1991 | n.d. | n.d. | / | / | / | 3,0 | / | / |
| Terre Neuve (Antarctique) ^a | Été 1991 | n.d. | n.d. | / | / | / | n.d. | / | / |
| Alta Floresta (Brésil) ^a | Hiver-Printemps 1993 | n.d. | n.d. | / | / | / | 15,0 | / | / |
| Riso (Danemark) ^d | Fév. 1998-Fév. 1999 | 30,0 | 80,0 | / | / | / | 60,0 | 32,0 | / |
| Vallée de Chamonix, altitude (Fra) ⁱ | Hiver 2002-2003 | 2,4 | 14,8 | n.d. | n.d. | n.d. | 1,3 | | n.d. |
| | Été 2003 | 0,6 | 0,7 | n.d. | n.d. | n.d. | 1,8 | | 0,5 |
| Vallée de Chamonix, rural (Fra) ⁱ | Hiver 2002-2003 | 9,6 | 64,1 | 1,7 | 1,2 | 4,6 | 18,7 | | 0,1 |
| | Été 2003 | 0,7 | 4,0 | n.d. | n.d. | 0,4 | 3,7 | | 0,1 |

a (Ciccioli et al., 1995; Ciccioli et al., 1996)

b (Hayakawa et al., 2002)

c (Marino et al., 2000)

d (Feilberg et Nielsen, 2001; Feilberg et al., 2001)

e (Dimashki et al., 2000)

f (Tang et al., 2005)

g (Bamford et Baker, 2003)

h (Kameda et al., 2004)

i (Albinet, 2006)

Tableau I.6 : Concentrations particulières atmosphériques de 8 HAP nitrés (NP = NitroPyrène, diNP = diNitroPyrène, NF = NitroFluoranthène et NFluo = NitroFluorène) relativement abondants dans l'atmosphère (pg.m^{-3}).

Les concentrations en HAP nitrés sont également marquées par des variations saisonnières. Ainsi, les concentrations en HAP nitrés émis directement tels que le 1-nitropyrène et les dinitropyrènes sont en général nettement supérieures en hiver qu'en été, du fait de l'augmentation de leurs sources (chauffage au bois, moteurs de véhicules utilisés à froid...). A l'inverse, les concentrations atmosphériques en HAP nitrés issus de sources secondaires tels que les 2-nitropyrène et 2-nitrofluoranthène sont généralement moins importantes en période hivernale qu'en période ensoleillée (Hayakawa et al., 1995; Wilson et al., 1995; Marino et al., 2000).

➤ *Les HAP oxygénés*

Les HAP oxygénés sont très nombreux et peuvent être très différents. En effet, parmi les produits d'oxydation des HAP, on retrouve des composés de type cétone, quinone, carboxaldéhyde, dialdéhyde ou encore hydroxylé. Des HAP oxygénés ont été identifiés dans l'air ambiant urbain dans de nombreuses études (Pierce et Katz, 1975; Ligocki et Pankow, 1989; Casellas et al., 1995; Wilson et al., 1995; Allen et al., 1997; Letzel et al., 2000; Schnelle-Kreis et al., 2001; Pedersen et al., 2005; Schnelle-Kreis et al., 2005; Albinet et al., 2006; Albinet et al., 2007). Ils ont également été observés à la sortie d'incinérateurs d'ordures ménagères, en sortie d'échappement de véhicules diesel ou sur des particules diesel (Leoz-Garziandia et al., 2000; Cho et al., 2004; Albinet et al., 2006; Jakober et al., 2006)... Une étude portant sur des échantillons d'origines diverses (combustion de bois, de charbon, des particules diesel, air ambiant urbain, usine d'aluminium...) a permis d'identifier une soixantaine de HAP oxygénés différents de type cétone (9-fluorénone, benzanthrone...) (Ramdahl, 1983). Dans des échantillons d'air urbain, König et al. (1983) ont pu identifier une vingtaine de cétones, une dizaine de quinones, mais aussi des aldéhydes et des coumarines.

Dans toutes les études citées précédemment, que cela soit sur les échantillons d'air ambiant ou sur les échantillons issus directement des émetteurs, les composés identifiés sont très « exotiques », peu souvent les mêmes et rarement quantifiés. Le Tableau I.7 regroupe les principaux résultats disponibles dans la littérature sur les concentrations atmosphériques des HAP oxygénés les plus récurrents.

| Date et lieux de prélèvements | 9,10-Anthraq | 9-Fluorénone | Benzanthrone | B[a]A-7,12-dione | B[a]Fluorénone | B[b]Fluorénone |
|---|--------------|--------------|--------------|------------------|----------------|----------------|
| Disburg (Allemagne, 1982) ^a | 0,22-1,89 | 0,06-0,60 | 0,46-3,66 | 0,29-1,05 | 0,24-2,58 | 0,30-2,35 |
| Portland (USA, 1984-85) ^b | 0,59 ± 0,22 | 0,14 ± 0,14 | 1,70 ± 1,20 | / | / | / |
| Boston (USA, 1990-91) ^c | / | 2,07 ± 0,09 | 1,18 ± 0,06 | / | 1,03 ± 0,04 | 0,85 ± 0,04 |
| Los Angeles (USA, 1993) ^d | 0,36 | 0,29 | 0,2 | 0,09 | / | / |
| Munich (All, 1996-98) ^e | 0,96 | 0,35 | / | 0,41 | 1,31 | 0,82 |
| Providencia, hiver (Chili, 2000) ^f | 1,58 | 0,62 | / | 1,37 | / | / |
| Providencia, printemps (Chili, 2000) ^f | 0,56 | 0,22 | / | 0,47 | / | / |
| Las Condes, hiver (Chili, 2000) ^f | 0,67 | 0,2 | / | 0,62 | / | / |
| Las Condes, printemps (Chili, 2000) ^f | 0,38 | 0,13 | / | 0,32 | / | / |
| Augsburg, été (Allemagne, 2002) ^g | 0,47 ± 0,39 | 0,25 ± 0,16 | / | 0,04 ± 0,06 | 0,14 ± 0,14 | 0,15 ± 0,20 |
| Augsburg, hiver (Allemagne, 2002) ^g | 1,46 ± 0,84 | 0,96 ± 0,57 | / | 0,18 ± 0,15 | 0,71 0,58± | 0,82 ± 0,69 |
| Sollières (France, 2002-2003) ^h | 2,18 | 1,38 | 0,46 | 0,42 | 0,6 | 0,56 |
| Augsburg (Allemagne, 2004) ⁱ | 0,78 | 0,23 | / | 0,082 | 0,11 | 0,16 |

| | | | |
|---|-------------------------------|---|----------------------------------|
| a | (König et al., 1983) | f | (Maria Del Rosario Sienna, 2006) |
| b | (Ligocki et Pankow, 1989) | g | (Schnelle-Kreis et al., 2005) |
| c | (Allen et al., 1997) | h | (Albinet et al., 2006) |
| d | (Fraser et al., 1998) | i | (Liu et al., 2006) |
| e | (Schnelle-Kreis et al., 2001) | | |

Tableau I.7 : Concentrations atmosphériques des HAP oxygénés les plus récurrents dans la littérature (en ng.m⁻³).

Le Tableau I.7 montre que les HAP oxygénés les plus fréquemment rencontrés sont plutôt de type cétone. Toutefois, de nombreux autres composés oxygénés ont été identifiés, notamment sur des particules atmosphériques, tels que le pyrène-1-carboxaldéhyde (Wilson et al., 1995; Maria Del Rosario Sienna, 2006), le 4-oxapyrène-5-one (König et al., 1983; Shimmo et al., 2004), le 6-oxo-7-oxabenz[a]pyrène (Lintelmann et al., 2005) ou encore des HAP hydroxylés tels que le 1-hydroxypyrene et le 2-hydroxyfluorène (Kishikawa et al., 2004), 9-hydroxyphénanthrène (Galceran et Moyano, 1995a; Fraser et al., 1998) ou encore la 2-hydroxy-9-fluorénone (Galceran et al., 1995b).

➤ Les HAP polysubstitués nitrés et oxygénés

Dès 1988, des HAP nitrés et hydroxylés tels que le 1-hydroxy-2-nitro-naphtalène ou des isomères de la nitro-hydroxyfluorénone ont été détectés dans des particules atmosphériques urbaines (Nishioka et al., 1988). Les 2- et 4-nitrodibenzopyranone ont été identifiés dans des extraits d'aérosol urbain collecté en Californie et 20 % de l'activité mutagène totale leur a été attribuée (Helmig et al., 1992a; Helmig et al., 1992b). Les travaux de Sasaki et al. (1995) et de Ishii et al. (2000) ont identifié des nitro-HAP lactones comme

produits de la réaction de HAP en présence d'oxydants atmosphériques sous irradiation lumineuse en chambre de simulation. Dans une étude plus récente, un dérivé de la benzanthrone, la 3-nitrobenzanthrone (3-NBAO), a été isolé dans des particules diesel et urbaines (Enya et al., 1997). Ce composé a également été mis en évidence en faible quantité dans sept échantillons sur une trentaine prélevés dans une zone semi-rurale au Danemark (Feilberg et al., 2002).

La Figure I.11 compare les concentrations en 3-NBAO mesurées avec celles de trois HAP nitrés (1-nitropyrene, 2- et 3-nitrofluoranthènes) régulièrement mesurés dans des particules atmosphériques prélevées dans une zone semi-rurale au Danemark.

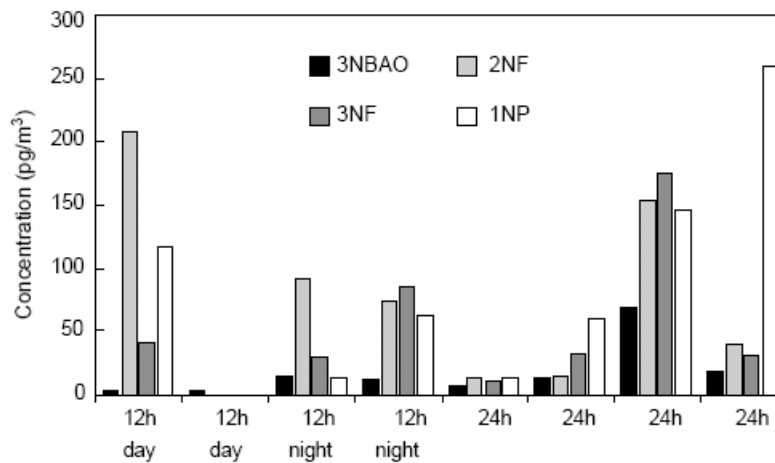


Figure I.11 : Comparaison des concentrations de 3-NBAO avec le 1-nitropyrene (1NP) et les 2-(2NF) et 3-NitroFluoranthènes (3NF) (Feilberg et al., 2002).

I.4 Réactivité des HAP dans l'atmosphère

Bien que les HAP soient relativement stables, ils vont pouvoir subir, après leur émission dans l'atmosphère, un certain nombre de processus de dégradation, que ce soit en phase gazeuse ou à l'interface gaz/solide. Ainsi, les HAP pourront être soumis à la photodégradation, mais ils pourront également réagir avec les oxydants atmosphériques présents tels que l'ozone, le radical hydroxyle ou encore les oxydes d'azote. Différents mécanismes de réaction et différents temps de vie entreront en jeu en fonction de la phase dans laquelle se trouve le composé, du milieu concerné (plus ou moins pollué), de la saison, ou encore du moment de la journée (jour ou nuit) (Zielinska, 2005).

1.4.1 Réactivité photochimique des HAP particulières

La photodégradation des HAP a été étudiée dans différentes conditions (en solution liquide, en phases gazeuse et particulaire). Ici, nous nous intéresserons principalement à la photodégradation des HAP en phase particulaire car la photoréactivité des HAP semble avoir un impact plus important lorsqu'ils sont adsorbés sur des surfaces solides qu'en phase gazeuse. Les HAP ne sont pas photolysés directement dans l'atmosphère car l'énergie lumineuse disponible n'est pas suffisante pour rompre les liaisons (Calvert et al., 2002). Cependant, les HAP peuvent être excités par absorption lumineuse. Si l'excitation d'une molécule de HAP ne conduit pas à sa photolyse, elle peut promouvoir, par quenching, l'excitation de molécules d'oxygène (Eisenberg et al., 1984).

Depuis une trentaine d'années, beaucoup d'études ont été menées sur les réactions des HAP adsorbés sur des surfaces solides, sous irradiation lumineuse. Ainsi, une très grande variété de paramètres expérimentaux, rendant difficile la comparaison quantitative, a été employée :

- *supports solides utilisés* : particules (silice, alumine, graphite...), suies (bois, moteur à essence, diesel, charbon...), mais aussi des filtres en fibre de verre
- *méthodes de dépôt des HAP sur la surface* : liquide-solide, gaz-solide
- *sources lumineuses utilisées* : lampe, soleil, intensité et longueur d'onde variées
- *conditions d'exposition* : plein air, chambre de simulation, réacteur à lit fluidisé, réacteur rotatif...

Plusieurs études portant sur la dégradation des HAP particulaires sous irradiation lumineuse ont montré l'influence de la nature des particules sur la réactivité (Korfmacher et al., 1980; Korfmacher et al., 1980; Sotero et Arce, 1999; Teinmaa et Kirso, 1999). De leur côté, Behymer et Hites (1985; 1988) ont montré que ces réactions étaient plus rapides pour des surfaces minérales ou des particules de suie fraîchement émises que dans le cas de surfaces carbonées plus âgées. Ces auteurs ont étudié la dégradation de dix-neuf HAP, adsorbés sur dix-huit types de surface (silice, alumine, cendres...). Ils ont ainsi montré que le pourcentage de carbone des particules était le facteur le plus important pour la photo-réactivité des HAP particulaires, et ainsi qu'à partir de 5 % de carbone un effet photostabilisant des particules sur les HAP adsorbés apparaissait, et que ni la surface spécifique, ni la porosité, ni la taille des particules n'influençaient la photo-réactivité des HAP particulaires. Ces résultats ont par la suite été confirmés par Dunstan et al. (1989).

Les différentes études effectuées sur la photodégradation des HAP particulaires ont également permis de mettre en évidence que les HAP ne sont pas dégradés à la même vitesse, et qu'ainsi, la structure du HAP joue également un rôle important. Sur les particules carbonées utilisées par Kamens et al. (1988), la vitesse de photodégradation varie jusqu'à un facteur cinq entre les plus réactifs et les moins réactifs. Il a même été observé que l'écart de réactivité entre les HAP particulaires était plus prononcé dans le cas de particules minérales que dans celui de particules carbonées (Behymer et Hites, 1985 et 1988).

Kamens et al. (1988) se sont intéressés, en chambre de simulation extérieure (irradiation solaire) à la photodégradation des HAP présents fraîchement émis par la combustion de bois, de diesel ou d'essence. Ces travaux ont permis de caractériser la photodécomposition des HAP dans des atmosphères réalistes, c'est-à-dire à la lumière naturelle ou à l'obscurité, en présence d'oxydants atmosphériques ($[O_3]$ et $[NO_2] < 0,7$ ppm). La décroissance temporelle des concentrations particulaires en HAP, dans des conditions d'ensoleillement relativement stable, a été simulée par des courbes exponentielles de premier ordre. Les temps de vie calculés ont ainsi montré qu'ils pouvaient être de l'ordre d'une heure dans des conditions modérées en température et en humidité, jusqu'à des temps de vie de l'ordre de quelques jours, pour des faibles températures et un faible ensoleillement. L'étude de Matsuzawa et al. (2001) confirme la plus grande vitesse de dégradation du B[a]P par rapport à de nombreux autres HAP. De leur côté, Niu et al. (2007) ont étudié la photodégradation de seize HAP adsorbés sur des cendres volantes placées sur une lame de

verre dans une chambre d'exposition sous irradiation simulant la lumière solaire (280 - 700 nm) pendant 550 h. Deux phases ont été observées dans la cinétique de la photolyse : une rapide (0 - 50 h) et une plus lente (50 - 550 h). Les constantes de vitesse, dans la première phase (0 - 50 h), varient de $(2,5 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ pour le benzo[e]pyrène à $(9,1 \pm 0,8) \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ pour l'acénaphthylène. Une autre expérience réalisée pour une gamme de longueur d'onde plus faible (315 - 700 nm) a montré qu'il n'y avait plus qu'une seule phase et que les constantes de vitesse étaient plus lentes, ce qui montre que ce rayonnement UV (280 - 315 nm) accélère la réactivité photolytique des HAP adsorbés sur des cendres.

➤ *Mécanismes et produits de photodégradation*

Lors de la photodégradation des HAP particuliers, de nombreux produits peuvent être formés. On retrouvera ainsi des HAP oxygénés possédant des fonctions hydroxyles, cétones, quinones, aldéhydes ou encore acides carboxyliques. A titre d'exemple, la Figure I.12 montre les produits de photodégradation du phénanthrène adsorbé sur du gel de silice en présence d'oxygène.

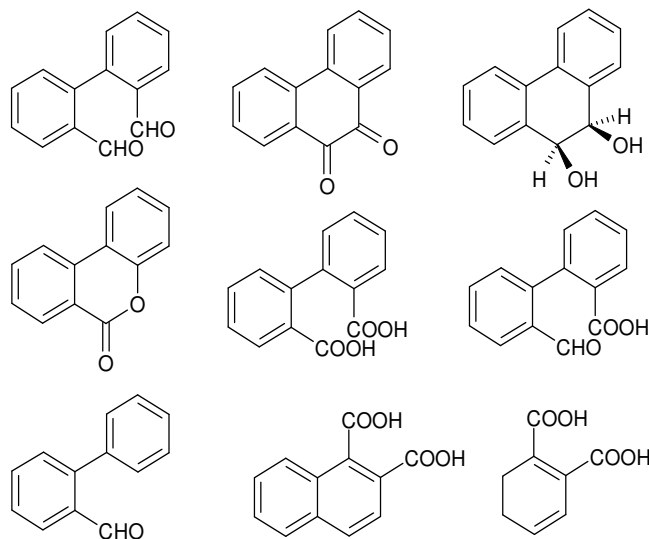


Figure I.12 : Produits de photodégradation en présence d'oxygène du phénanthrène adsorbé sur du gel de silice (Barbas et al., 1996).

Barbas et al. (1996) ont pu vérifier l'intervention de l'oxygène singulet dans le mécanisme de photodégradation du phénanthrène adsorbé sur des particules de silice. Ils ont observés qu'en adsorbant une molécule-piège à oxygène singulet (2,5-diméthylfurane) à la surface des particules, la dégradation du phénanthrène était stoppée. Par contre, l'étude de

Reyes et al. (2000) a montré que le mécanisme de photodécomposition du pyrène adsorbé sur des particules de silice n'impliquait pas de réaction avec l'oxygène singulet. En effet, ils n'ont pas observé la dégradation du pyrène en présence d'un promoteur d'oxygène singulet à une longueur d'onde de 650 nm, alors que la photodécomposition du pyrène avait été observée pour une irradiation lumineuse de 320 à 420 nm. En conclusion, bien que le mécanisme avec un oxygène singulet soit le mécanisme le plus souvent identifié, d'autres voies de photodégradation sont envisageables selon les HAP et les surfaces.

D'autres études menées sur la photolyse de différents HAP ont permis de mettre en évidence la formation majoritaire de quinones lors des premières étapes de photodégradation sur un gel de silice dans des conditions aérobies (Calvert et al., 2002). Sur la Figure I.13, on peut voir les principaux produits obtenus après photolyse du benzo(a)pyrène. D'autres produits ont été détectés dans les mêmes conditions, comme celui présenté sur la Figure I.14.

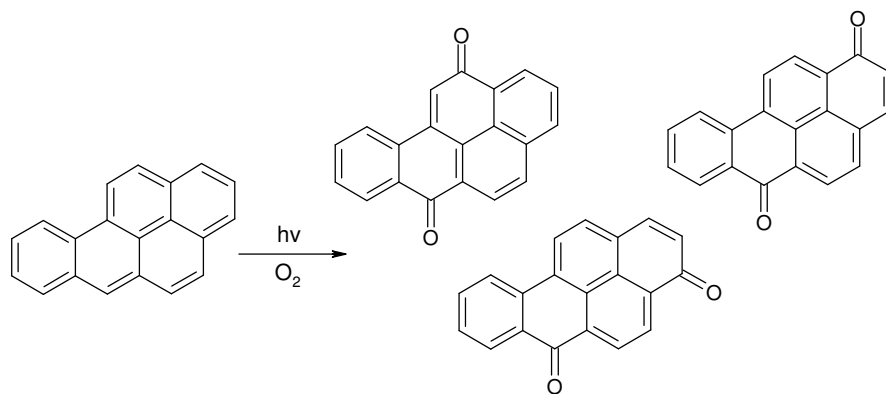


Figure I.13 : Photolyse du benzo(a)pyrène en présence d'oxygène (Calvert et al., 2002).

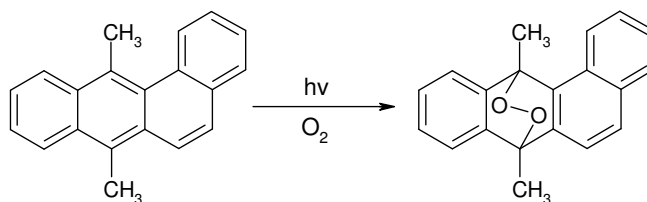


Figure I.14 : Photolyse du benzo(a)anthracène méthylé (Calvert et al., 2002).

Les études de photodégradation réalisées en milieu aqueux (Mallakin et al., 2000; Rivas et al., 2000; Lehto et al., 2003; Clark et al., 2007) ou en solvant organique (Kohtani et al., 2005) peuvent également amener des informations pertinentes. En effet, les produits formés et les mécanismes proposés dans ces conditions peuvent être proches de ceux

impliqués dans la fraction de carbone organique qui compose l'aérosol atmosphérique. Ainsi, des produits similaires à ceux observés sur la Figure I.13 (quinones) ont été observés comme produits de photodégradation du benzo[a]pyrène en solution dans le benzène (Lee-Ruff et al., 1986).

1.4.2 Réactivité chimique

Dans la troposphère, les HAP réagissent avec des oxydants tels que les radicaux OH, l'ozone, les NO_x ou encore les SO_x, conduisant souvent à la formation de produits qui sont plus cancérigènes et mutagènes que les HAP parents. On peut ainsi distinguer :

- *les réactions homogènes* en phase gazeuse, pour les HAP les plus volatils
- *les réactions hétérogènes* entre les HAP en phase condensée ou adsorbés sur des particules et l'oxydant en phase gazeuse

Les mécanismes de dégradation peuvent ainsi être différents en fonction de la phase dans laquelle se trouve le HAP, de la pollution du site étudié ou encore du moment de la journée.

1.4.2.1 Réactivité homogène en phase gazeuse

De nombreuses études portent sur la dégradation des HAP en phase gazeuse, notamment sur la détermination des constantes de vitesse des réactions des HAP les plus volatils. Ces travaux ont mis en évidence que la voie principale de dégradation pour les HAP en phase gazeuse semble être la réactivité avec le radical hydroxyle. Cependant, les réactions avec le radical NO₃ peuvent avoir une contribution importante la nuit. A côté de ces voies de dégradation, les réactions des HAP avec O₃ en phase gazeuse, bien que possédant des vitesses de dégradation plus faibles, pourront avoir un impact atmosphérique important dans des zones très polluées.

| | OH | NO ₃ | O ₃ | Références |
|--------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| Naphthalène | 2,16.10 ⁻¹¹ | | | Atkinson et al., 1990 |
| | 2,3.10 ⁻¹¹ | | | Brubaker et al., 1998 |
| | (2,35±0,06).10 ⁻¹¹ | | | Biermann et al., 1985 |
| Fluorène | (1,6±0,5).10 ⁻¹¹ | (3,5±1,2).10 ⁻¹⁴ | < 2.10 ⁻¹⁹ | Kwok et al., 1997 |
| | 1,3.10 ⁻¹¹ | | | Brubaker et al., 1998 |
| Phénanthrène | (1,27±0,23).10 ⁻¹¹ | (1,2±0,4).10 ⁻¹³ | (4,0±1,0).10 ⁻¹⁹ | Kwok et al., 1994 |
| | 2,7.10 ⁻¹¹ | | | Brubaker et al., 1998 |
| | (2,8±0,6).10 ⁻¹¹ | | | Biermann et al., 1985 |
| Anthracène | 1,9.10 ⁻¹⁰ | | | Brubaker et al., 1998 |
| | (1,1±0,9).10 ⁻¹⁰ | | | Biermann et al., 1985 |
| Fluoranthène | 1,1.10 ⁻¹¹ | | | Brubaker et al., 1998 |

Tableau I.8 : Constantes de vitesse des réactions de quelques HAP en phase gazeuse avec OH, NO₃ et O₃ (en cm³.molécule⁻¹.s⁻¹) à 298K (Biermann et al., 1985; Atkinson et al., 1990; Kwok et al., 1994; Kwok et al., 1997; Brubaker Jr et Hites, 1998).

Le Tableau I.8 présente les constantes de vitesse de second ordre mesurées pour différents HAP avec OH, NO₃ et O₃. Des temps de vie peuvent ainsi être calculés en utilisant des conditions atmosphériques typiques. Ainsi, la réaction avec OH est prépondérante dans la réactivité des HAP en phase gazeuse. Cependant, l'importance relative des différentes réactions varie selon les concentrations en oxydants aux temps et lieu considérés. On peut également remarquer que la structure du HAP joue un grand rôle. En effet, l'anthracène, qui est un isomère du phénanthrène, montre une réactivité avec OH bien plus élevée que ce dernier.

a. Réactivité en phase gazeuse avec OH

Le naphthalène, qui est le HAP le plus léger, est le plus étudié en phase gazeuse avec OH en présence de NO₂ (Biermann et al., 1985; Atkinson et al., 1987; Lane et Tang, 1994; Sasaki et al., 1997; Brubaker Jr et Hites, 1998). Ces études ont permis de déduire des mécanismes d'oxydation (Sasaki et al., 1997; Atkinson et Arey, 2007). OH s'additionne sur un cycle aromatique pour former un adduit. Celui-ci peut ensuite réagir avec O₂ aussi bien par abstraction de H ou par addition d'oxygène pour former un radical peroxy. Dans le premier cas, un hydroxy-HAP est formé alors que dans le deuxième cas, plusieurs produits pourront être formés. Si la concentration en NO₂ est suffisante, l'adduit peut donner un dérivé nitré par addition de NO₂, suivi d'un départ de H₂O (Cf. Figure I.15).

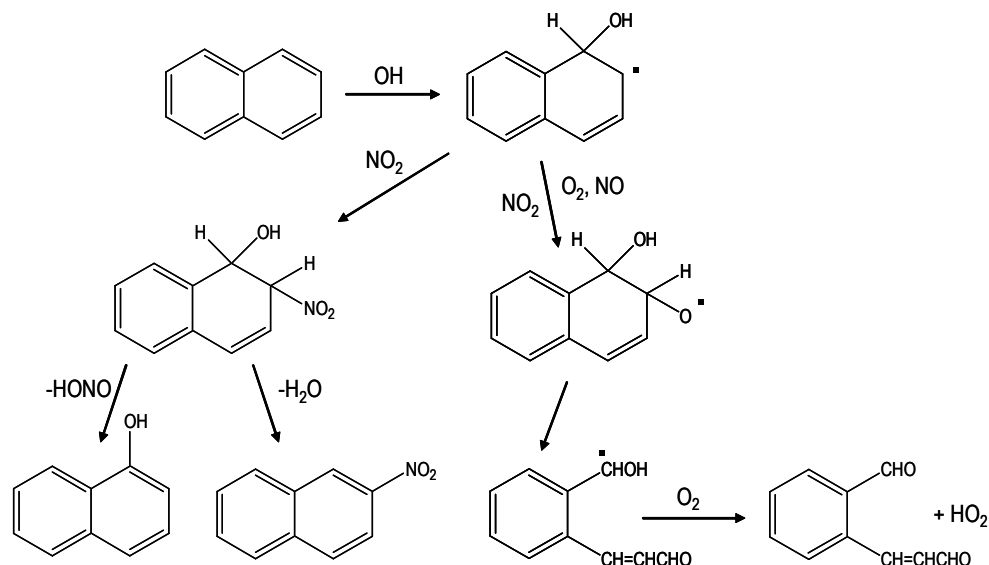


Figure I.15 : Schéma réactionnel de la dégradation du naphthalène initiée par le radical OH (Sasaki et al., 1997).

La réactivité d'autres HAP, jusqu'à quatre cycles, avec OH en présence de NO₂ a aussi été étudiée (Biermann et al., 1985; Arey et al., 1989; Atkinson et al., 1990; Helmig et Harger, 1994; Kwok et al., 1994; Kwok et al., 1997; Brubaker Jr et Hites, 1998). Ces travaux ont montré la formation de produits d'oxydation très différents, à partir du phénanthrène, de type nitré (1-, 2-, 3-, 4- et 9-nitrophénanthrène), hydroxylé (3 isomères du phénanthrol), quinone (9,10-phénanthrènequinone), dialdéhyde (2,2'-diformylbiphényle), lactone (6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one) et nitrolactone (4-nitro-6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one), ainsi que d'autres composés oxygénés non identifiés. Le mécanisme de formation du 9-nitrophénanthrène est présenté sur la Figure I.16. La formation des produits de la réaction du phénanthrène avec OH a été confirmée par Wang et al. (2007).

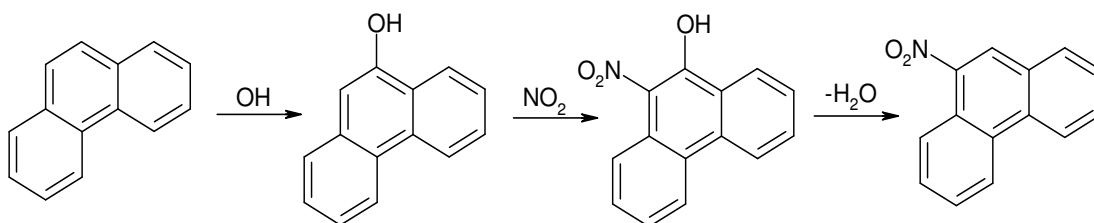


Figure I.16 : Schéma réactionnel de la formation du 9-nitrophénanthrène lors de la dégradation du phénanthrène initiée par le radical OH en présence de NO₂ (Helmig et al., 1994).

b. Réactivité en phase gazeuse avec NO_3 en présence de NO_2 et O_2

La réactivité des HAP avec NO_3 a fait l'objet de plusieurs études (Atkinson et al., 1990; Kwok et al., 1994; Kwok et al., 1997; Sasaki et al., 1997). Comme pour OH, le mécanisme réactionnel a lieu via une addition radicalaire (Atkinson et Arey, 2007), mais l'adduit avec NO_3 est moins stable que celui avec OH. Néanmoins, il pourra aussi réagir avec O_2 ou NO_2 , avec des HAP nitrés comme produits majoritaires pour la dernière réaction. La Figure I.17 montre le mécanisme de dégradation du naphthalène par NO_3 , en présence de NO_2 et O_2 .

L'étude de la réaction du phénanthrène avec NO_3 a permis d'identifier des produits d'oxydation tels que cinq nitrophénanthrènes et la 2-nitrobenzopyranone, des composés présentant une forte mutagénicité (Kwok et al., 1994). Ce travail propose un mécanisme en accord avec celui présenté par Sasaki et al. (1997).

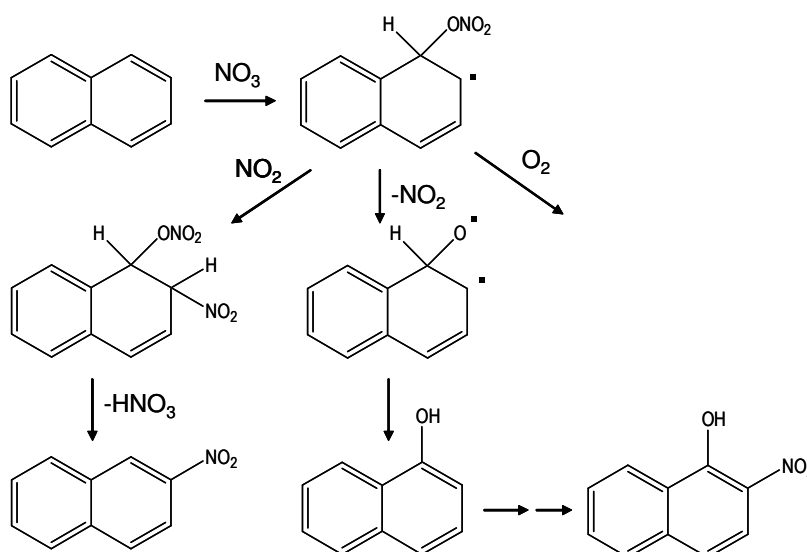


Figure I.17 : Schéma réactionnel de l'oxydation du phénanthrène par NO_3 (Sasaki et al., 1997).

c. Réactivité avec d'autres oxydants

Peu de travaux portent sur la réactivité des HAP en phase gazeuse avec d'autres oxydants troposphériques. Toutefois, des études ont été menées sur la réactivité du phénanthrène et du fluorène avec O_3 , dont les constantes de vitesse sont présentées dans le Tableau I.8 (Kwok et al., 1994; 1997). En ce qui concerne les produits de dégradation, aucun

n'a été identifié et donc aucun mécanisme d'oxydation n'a été proposé. Plus récemment, Wang et al. (2007) ont étudié la réactivité du phénanthrène en phase gazeuse avec O_3 , montrant la formation de produits d'oxydation tels que la dibenzopyranone, la 9,10-phénanthrènequinone ou encore le 2,2'-diformylbiphényle.

La réactivité avec N_2O_5 a également été étudiée en phase gazeuse pour le naphthalène, permettant de déduire la constante de vitesse, mais aussi la détection de deux produits : les 1- et 2-nitronaphtalènes (Pitts Jr et al., 1985).

I.4.2.2 Réactivité hétérogène gaz/solide

La réactivité hétérogène des HAP est plus difficile à étudier que la réactivité homogène en phase gazeuse car les difficultés expérimentales sont plus nombreuses. Cependant, depuis une vingtaine d'années, les études expérimentales portant sur ce type de réaction sont de plus en plus nombreuses. Ainsi, les données expérimentales obtenues ont mis en évidence que la réactivité des HAP en phase hétérogène peut différer fortement des réactions homogènes en phase gazeuse (données cinétiques, mécanismes, produits). La réactivité hétérogène des HAP en phase condensée a ainsi été étudiée avec différents oxydants en phase gazeuse : OH, O_3 , NO, NO_2 , HNO_3 , N_2O_5 et NO_3 .

La réactivité des HAP particuliers a fait l'objet d'approches différentes. Beaucoup d'études ont suivi les interactions hétérogènes des oxydants avec la surface (particules, films, composé condensé...) (Stephens et al., 1986; Smith and Chughtai, 1997; Michel et al., 2003; Lelièvre et al., 2004; Gross et Bertram, 2008; Brigante et al., 2008). Dans ces cas là, les coefficients de capture et les données cinétiques proviennent des mesures des concentrations en oxydant en fonction du temps. Dans d'autres études, le choix a été fait de suivre la décroissance des concentrations en HAP en fonction du temps de réaction (Wu et al., 1984; Alebić-Juretić et al., 1990; Pöschl et al., 2001; Estève et al., 2004 et 2006; Perraudin et al., 2005b et 2007a). Ces deux approches, basées sur des points de vue et des finalités différents, sont complémentaires, mais rendent les comparaisons difficiles.

a. Réactivité des HAP particulières avec OH

Le radical hydroxyle joue un rôle essentiel dans les mécanismes de dégradation des HAP, notamment en phase gazeuse. Cependant, cette réaction a très peu été étudiée en phase hétérogène, en partie pour des raisons expérimentales. Toutefois, il existe quelques données issues des travaux de Bertram et al. (2001), qui se sont intéressés à la réaction du radical OH avec le pyrène adsorbé sur une surface de Pyrex. Ils ont ainsi mis en évidence que le pyrène pouvait réagir avec OH en phase hétérogène. Il n'y a par contre aucune donnée concernant les mécanismes réactionnels et les produits formés, ainsi que sur les vitesses de dégradation.

Les travaux d'Estève et al. (2003), lors d'une première approche, ont permis de documenter la réactivité hétérogène du phénanthrène adsorbé sur une surface de Pyrex avec le radical OH en présence de NO₂. Même si les réactions en phase gazeuse du phénanthrène constituent la principale voie de dégradation du phénanthrène atmosphérique, la réactivité hétérogène peut être plus rapide. Cette étude a permis l'identification de produits d'oxydation tels que des hydroxy-phénanthrènes et des nitro-phénanthrènes. Le mécanisme proposé de formation de ces composés est d'abord constitué d'une réaction du phénanthrène avec le radical hydroxyle. La réaction de NO₂ avec l'adduit formé par addition du radical OH sur le phénanthrène est suivie de la perte de HONO pour les produits hydroxylés (Cf. Figure I.18). Un mécanisme similaire peut entrer en jeu pour la formation de produits nitrés faisant intervenir le départ d'une molécule de H₂O.

Par la suite, Estève et al. ont documenté la réactivité de plusieurs HAP adsorbés sur des particules carbonées modèles (graphite) (2004) et réelles (particules diesel) (2006) avec le radical OH en présence de NO et NO₂. Les réactivités des différents HAP testés individuellement et en mélange sont similaires à un facteur deux près, l'anthracène et le benzo[a]pyrène étant les plus réactifs, et le fluoranthène et le benzo[e]pyrène étant les moins réactifs. Les résultats obtenus à température ambiante montrent que les HAP réagissent moins vite qu'en phase gazeuse, d'environ un ordre de grandeur, lorsqu'ils sont adsorbés sur du graphite ($k_{OH \text{ moyen}} = 4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et d'environ deux ordres de grandeur lorsqu'ils sont adsorbés sur des particules diesel ($k_{OH \text{ moyen}} = 4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Il est à noter qu'aucune étude n'a porté à ce jour sur la réactivité des radicaux OH avec des HAP adsorbés sur des particules minérales.

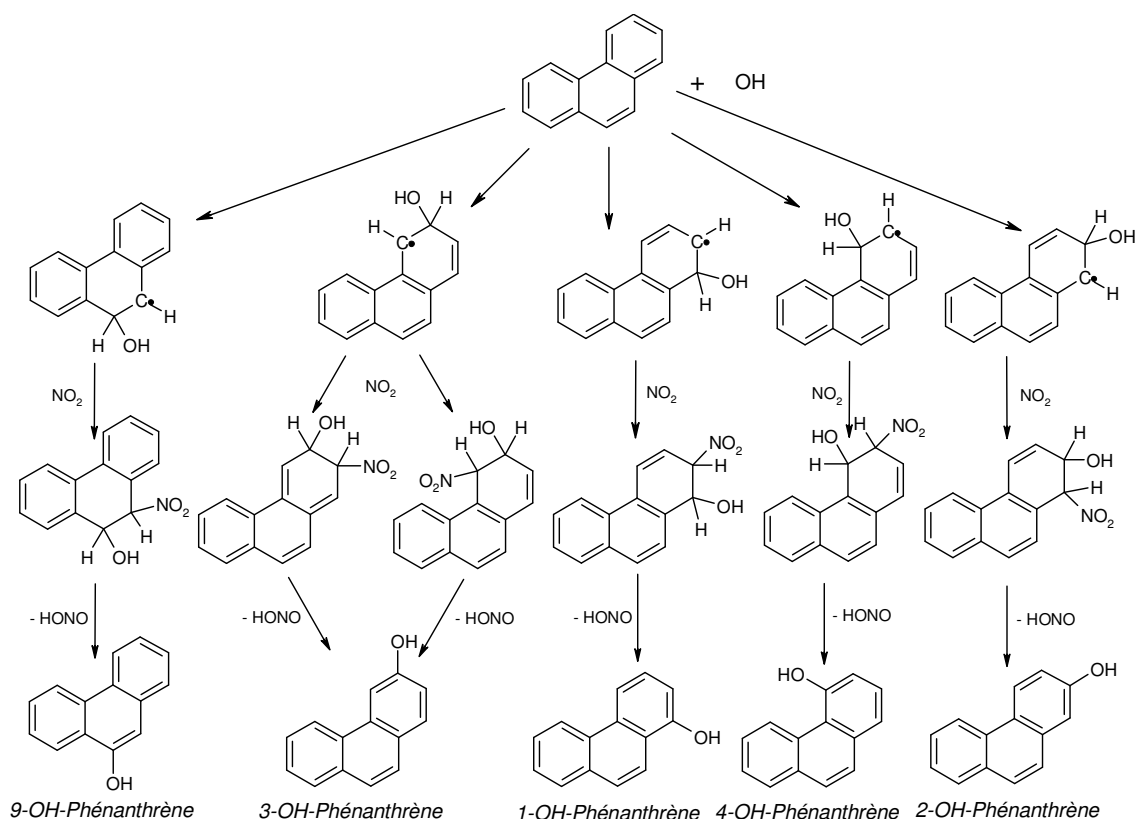


Figure I.18 : Mécanisme proposé de formation des isomères de phénanthrène hydroxylé par oxydation du phénanthrène adsorbé sur du Pyrex avec OH et NO₂ (Estève et al., 2003).

b. Réactivité des HAP particulières avec l’ozone

Différents auteurs ont observé qu’en présence d’ozone, le B[a]P, adsorbé sur une surface solide, verre de montre ou boîte de Pétri (Lane et Katz, 1977), filtres en fibre de verre (Pitts Jr et al., 1980), plaques de verre (Wu et al., 1984), des suies (Lindskog et al., 1985), du verre (Cope et Kalkwarf, 1987), des aérosols organiques et salins (Kwamena et al., 2004), des films organiques (Kahan et al., 2006) ou encore des tubes en Pyrex (Kwamena et al., 2006; Gross et Bertram, 2008) subissait une dégradation. Ces travaux ont également permis l’identification de certains produits d’oxydation du B[a]P, tels que le B[a]P-4,5-époxyde et des B[a]P-quinones ont aussi été identifiés. La constante de vitesse de dégradation du B[a]P adsorbé sur des plaques de verre a également pu être obtenue par Wu et al. (1984), grâce à la décroissance exponentielle de la concentration de B[a]P en fonction du temps d’exposition à O₃ : $(8,7 \pm 1,3) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Kamens et al. (1985) ont exposé des particules de suie de bois dans une chambre de simulation à l'obscurité en présence d'ozone et de NO₂. Les constantes de vitesse obtenues sont de l'ordre de 4×10^{-18} à $1,3 \times 10^{-17}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹, soit environ cinq fois plus faibles que les constantes des réactions pour lesquelles les HAP sont adsorbés sur des filtres. De leur côté, Alebić-Juretić et al. (1990) ont mesuré les constantes de vitesse pour plusieurs HAP adsorbés sur des particules de silice et exposés à l'ozone seul. Les valeurs trouvées varient entre 5×10^{-18} et 3×10^{-16} cm³.molécule⁻¹.s⁻¹, selon le HAP considéré et le taux de recouvrement de surface, le benzo[a]anthracène et le B[a]P étant les plus réactifs. De plus, similairement à ce qui a été observé pour la photolyse des HAP particulaires, l'écart entre le composé le plus réactif et le moins réactif est plus grand dans le cas de particules de silice que dans le cas de particules de suie de bois. Les effets de la structure du HAP, de la nature du support solide et de son taux de recouvrement sur la réactivité des HAP particulaires semblent être de première importance. Cependant, les données cinétiques sur ces réactions sont limitées.

Récemment, Perraudin et al. (2007a) ont étudié la réactivité de treize HAP adsorbés sur différents types de particules de silice, ainsi que sur des particules de graphite. Des constantes de vitesse de second ordre de ces réactions ont ainsi été mesurées pour les HAP adsorbés sur des particules de silice, variant de $1,5 \times 10^{-17}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹ pour le fluoranthène, le moins réactif, à $1,4 \times 10^{-16}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹ pour l'anthracène et le B[a]P, ce qui montre l'importance de la structure du HAP sur la réactivité. En ce qui concerne les constantes de vitesse de dégradation des HAP adsorbés sur des particules de graphite, elles sont du même ordre de grandeur. Toutefois, le graphite semble stabiliser les HAP les plus réactifs. Ceci confirme l'influence de la nature des particules sur la réactivité des HAP.

➤ *Produits d'oxydation :*

Différents mécanismes d'oxydation par l'ozone ont été identifiés, conduisant à la formation de diacides, de cétones et de quinones (Cf. Figure I.19). Les deux principaux modes d'action de l'ozone sur les HAP sont l'addition sur une double liaison conduisant à la formation d'un diacide et le pontage pouvant former différents isomères de quinones.

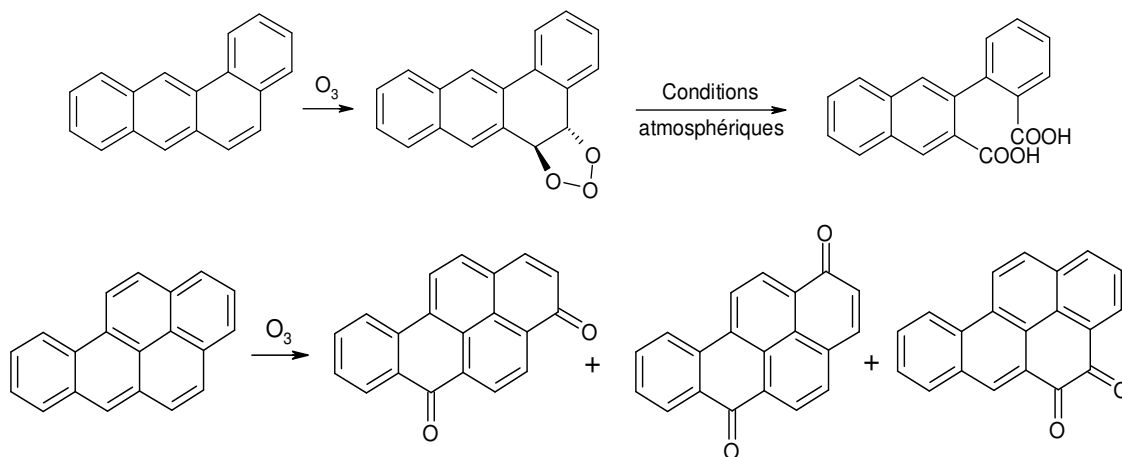


Figure I.19 : Oxydation du B[a]P par l’ozone (Calvert et al., 2002).

Letzel et al (1999) ont étudié la réactivité du benzo[a]pyrène adsorbé sur des particules de suie en présence d’ozone, afin d’identifier les produits qui pouvaient se former. Ainsi, ils ont mis en évidence la formation de quinones, mais aussi d’une lactone, sans toutefois proposer de mécanisme de formation. A titre d’exemple, deux produits identifiés sont présentés sur la Figure I.20 : une quinone et une lactone.

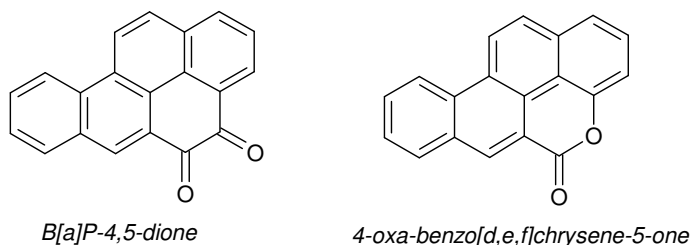


Figure I.20 : Produits de dégradation du B[a]P adsorbé sur de la suie avec O₃ (Letzel et al., 1999).

Plusieurs études portant sur la réactivité des HAP particulaires avec O₃ se sont intéressées aux produits, mais aussi aux mécanismes d’oxydation. Ainsi, Perraudin et al. (2007b) ont mis en évidence la formation d’une cétone, l’antrone, et d’une quinone, l’antraquinone, lors de la réactivité de l’antracène adsorbé sur des particules de silice avec l’ozone. Le mécanisme proposé pour la formation de l’antraquinone est similaire à celui proposé par Mmereki et al. (2004), dans le cas d’une surface aqueuse, et par Kwamena et al. (2006), dans le cas de la surface d’un tube en Pyrex. Ce mécanisme implique la formation d’un ozonide, qui se réarrange en présence d’un solvant protique (de l’eau) en un hydroxyperoxyde, qui se déshydrate finalement pour former l’antraquinone. Perraudin et al.

ont aussi mis en évidence la formation de 1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde comme produit de la réaction du phénanthrène adsorbé sur de la silice avec O_3 . Le mécanisme de cette dernière réaction, présenté sur la Figure I.21, fait intervenir l'addition d'une molécule d' O_3 sur une double liaison, conduisant à un intermédiaire de Criegee. Le réarrangement et l'hydrolyse de celui-ci conduit à la formation d'un dialdéhyde.

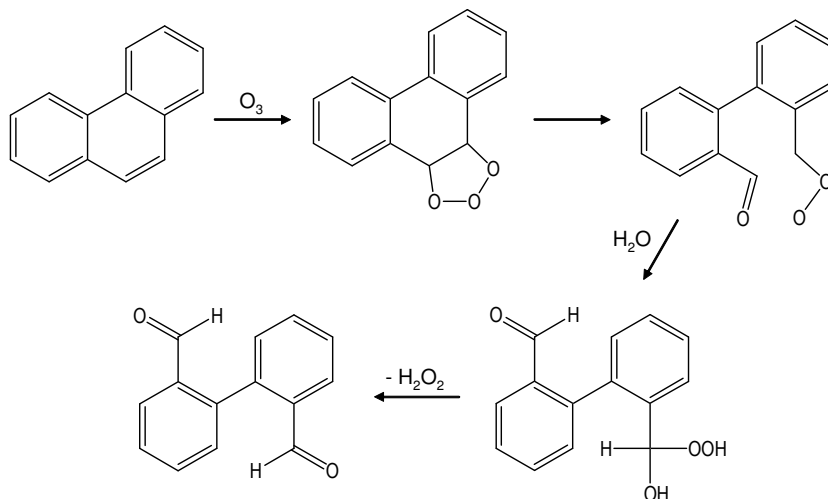


Figure I.21 : Formation du 1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde lors de la réaction de O_3 avec du phénanthrène adsorbé sur de la silice (Perraudin et al., 2007b).

c. Réactivité des HAP particulières avec les oxydes d'azote

Dans l'atmosphère, les HAP peuvent être soumis à des réactions d'oxydation faisant intervenir les oxydes d'azote. Plusieurs études ont ainsi permis de mettre en évidence l'importance de la réactivité hétérogène des HAP avec NO , NO_2 , HNO_3 , N_2O_5 et NO_3 . De telles réactions aboutissent à la formation de composés nitrés avec des pouvoirs mutagène et cancérigène pouvant largement dépasser ceux des HAP parents (voir Partie I.3.2).

➤ N_2O_5 :

Les premières études en laboratoire portant sur la réactivité hétérogène des HAP avec les oxydes d'azote ont été réalisées en chambre de simulation et traitent des réactions avec N_2O_5 . Ces travaux ont montré que les HAP, adsorbés sur des filtres en fibre de verre (Pitts Jr et al., 1985) ou sur des suies de bois ou des particules diesel (Kamens et al., 1990), pouvaient

réagir avec N_2O_5 pour former des HAP nitrés. Les constantes de vitesse obtenues par Kamens et al. (1990) sont de l'ordre de 2×10^{-18} à $5 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les HAP adsorbés sur des suies de bois, soit environ cinq fois plus faibles que les constantes des réactions pour lesquelles les HAP étaient adsorbés sur des suies diesel. Ceci montre une fois de plus l'influence de la nature des particules sur la réactivité. Plus récemment, Gross et Bertram (2008) ont mesuré les coefficients de capture de trois HAP en phase condensée. Ces travaux ont montré une très faible variation de la concentration en N_2O_5 en fonction de l'exposition aux trois HAP étudiés. Ainsi, seule une valeur limite du coefficient de capture a pu être calculée montrant la faible réactivité et donc le faible impact atmosphérique de N_2O_5 vis-à-vis de ces HAP.

➤ NO_2 :

La réactivité de NO_2 avec les HAP adsorbés sur différents supports a fait l'objet de plusieurs études réalisées dans des conditions très différentes. Dès 1985, Lindskog a montré la dégradation de HAP sur des suies avec NO_2 . Inazu et al. (1996) ont étudié la réactivité du fluoranthène adsorbé sur différents types de particules en présence de NO_2 et d' O_3 , à l'obscurité et sous irradiation lumineuse. Cette étude a permis de voir l'influence du support sur la réactivité du fluoranthène avec NO_2 . Ainsi, la vitesse de réaction est plus élevée sur des particules de type minérale (Fe_2O_3 , TiO_2 ...) que sur du graphite ou du Téflon. De plus, il a été mis en évidence l'influence de l'irradiation lumineuse sur la formation des produits. Ainsi, le 3-nitrofluoranthène se forme uniquement à l'obscurité, contrairement au 2-nitrofluoranthène formé uniquement sous irradiation lumineuse, alors que les 1-, 7- et 8-nitrofluoranthènes sont formés dans les deux conditions (Inazu et al., 1996; Inazu et al., 1997). Le même groupe a également mis en évidence la formation de produits nitrés lors de la réactivité hétérogène du B[a]P adsorbé sur des filtres en fibres de verre recouvert de Téflon (Ishii et al., 2000).

La réactivité hétérogène des HAP adsorbés sur des particules de graphite et sur des particules diesel avec NO_2 (dans l'obscurité) a également été étudiée (Estève et al., 2004 et 2006). Cette étude a permis de mettre en évidence que parmi les HAP étudiés, les benzo[a]pyrène et le pérylène étaient les plus réactifs. La réactivité de ces mêmes HAP avec le radical NO , dans les mêmes conditions, est quasiment inexistante, ce qui laisse supposer une implication négligeable de NO dans les processus initiaux de dégradation des HAP

particulaires atmosphériques. La réactivité des HAP avec NO_2 a également été étudiée par Perraudin et al. (2005b) sur des particules minérales (silice), dans les mêmes conditions expérimentales que les travaux d'Estève et al. (2004 et 2006), ce qui a permis de confirmer que, parmi les HAP particuliers étudiés, le B[a]P était le plus réactif. Cependant, l'étude de la réactivité des HAP adsorbés sur des particules de graphite a également montré l'apparition d'un plateau, suggérant qu'une partie des HAP n'est pas toujours disponible à l'oxydant. Dans le cas des particules de silice utilisées dans cette étude, la totalité des HAP est par contre totalement dégradée après un temps suffisamment long d'exposition à NO_2 .

➤ NO_3 :

Dans une première étude, effectuée il y a plus de vingt ans, Pitts Jr et al. (1985) ont travaillé sur la réaction de NO_3 avec le pyrène et le pérylène adsorbés sur des filtres en fibre de verre dans une chambre de simulation. Dans ces travaux, le suivi de la décroissance des HAP en les exposant à NO_3 ($[\text{NO}_3] = 2,5 \times 10^{11}$ molécules. cm^{-3}) n'a montré aucune dégradation observable après 50 min d'exposition. A l'inverse, Gross et Bertram (2008) ont montré récemment, en calculant les coefficients de capture de NO_3 sur des surfaces de benz[a]anthracène, de fluoranthène et de pyrène condensés, une très forte réactivité des HAP. Ces différences très importantes peuvent s'expliquer par les différences de conditions expérimentales. Ainsi, les expériences de Pitts et al. (1985) ont été réalisées en présence de concentrations importantes en N_2O_5 ($3,8 \times 10^{13}$ molécules. cm^{-3}), pouvant interférer avec la surface en bloquant des sites réactionnels. De plus, comme il a été vu précédemment avec O_3 et NO_2 , la nature de la surface peut avoir une influence considérable sur les vitesses de réaction, ce qui peut être également le cas avec NO_3 .

I.5 Réactivité des HAP nitrés dans l'atmosphère

Comme il a été vu précédemment, l'impact sanitaire (mutagénicité et cancérogénicité) des HAP nitrés est très important. De plus, ces composés sont souvent mesurés dans les échantillons atmosphériques, notamment en milieu urbain. La compréhension et leur temps de résidence dans l'atmosphère et donc leur réactivité chimique et photochimique représentent ainsi un enjeu essentiel pour l'évaluation de la toxicité des CAP dans l'atmosphère. Cependant, jusqu'à aujourd'hui, peu d'études ont été effectuées concernant leur devenir.

I.5.1 Réactivité photochimique

Différentes études ont été menées sur la photolyse des HAP nitrés. Comme pour les HAP, ces travaux ont été réalisés avec des conditions expérimentales très différentes telles que l'état dans lequel a été étudié le HAP nitré (phase gazeuse, en solution ou adsorbé sur une surface solide), les conditions d'irradiation (soleil, lampe, intensité...) ou encore les conditions d'exposition (plein air, chambre de simulation...). Tous ces paramètres font que la comparaison entre les résultats reste, comme pour les HAP, difficile.

Dans un premier temps, la photodégradation de HAP nitrés (9-nitroanthracène, 1-nitropyrène, 6-nitroB[a]P...) a été étudiée en solution (DMSO, méthanol, benzène...) (White et al., 1985; Holloway et al., 1987; Yang et al., 1994; Feilberg et Nielsen, 2001; Muck et al., 2002). Ces travaux ont permis de mettre en évidence la dégradation des HAP nitrés sous irradiation lumineuse, ainsi que la formation de produits (quinones, HAP nitrés et hydroxylés, diols).

| Composé | Orientation du groupe nitro | Degré de dégradation |
|------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| 6-Nitrobenzo[a]Pyrène | Perpendiculaire | +++++ |
| 1-Nitrobenzo[a]Pyrène | Parallèle | +++ |
| 3-Nitrobenzo[a]Pyrène | Parallèle | +++ |
| 1-Nitropyrène | Parallèle | +++ |
| 4-Nitropyrène | Parallèle | ++ |
| 2-Nitropyrène | Parallèle | + |
| 9-Nitroanthracène | Perpendiculaire | ++++ |
| 2-Nitroanthracène | Parallèle | ++ |
| 7-Nitrodibenz[a,h]anthracène | Perpendiculaire | ++++ |
| 9-Nitrodibenz[a,c]anthracène | Perpendiculaire | ++++ |

Tableau I.9 : Comparaison des taux de dégradation en solution (DMSO) de quelques HAP nitrés en fonction de l'orientation du groupe nitro (Yang et al., 1994).

L'étude des HAP nitrés en solution a également permis de mettre en évidence que l'orientation du groupement nitré peut jouer un rôle important dans la photodégradation. Ainsi, lorsque le groupement est perpendiculaire (groupement NO₂ « hors du plan »), les HAP nitrés se dégradent plus rapidement (suite à une exposition à des lampes fluorescentes) que ceux possédant une orientation parallèle (Cf. Tableau I.9) (Yang et al., 1994). Cette hypothèse a été confirmée par la suite (Warner et al., 2004).

En phase gazeuse, les études concernant la photolyse des HAP nitrés se sont principalement intéressées aux 1- et 2-nitronaphtalènes (1- et 2-NN) qui sont majoritairement à l'état gazeux dans l'atmosphère. Ainsi, Atkinson et al. (1989) ont étudié la réactivité de ces deux composés avec une lampe noire et sous irradiation solaire naturelle. Des constantes de vitesse de dégradation ont ainsi été obtenues : $(1,37 \pm 0,10) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour le 1-NN et $(1,06 \pm 0,08) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour le 2-NN, deux valeurs relativement proches, alors que Feilberg et al. (1999) ont constaté, en chambre de simulation, que le 1-NN est photolysé nettement plus rapidement que le 2-NN avec des temps de vie respectivement de 30 min et 11 h. Ces résultats ont montré que la photolyse est la principale voie de dégradation du 1-NN alors que pour le 2-NN d'autres voies de dégradation peuvent être aussi importantes. Phouongphouang et Arey (2003) confirment la photolyse plus rapide du 1-NN par rapport au 2-NN.

La photodégradation des HAP nitrés en milieu hétérogène a, quant à elle, été étudiée sur différents supports solides (silice, verre de montre, suies...) (Holloway et al., 1987; Fan et al., 1996; Muck et al., 2002). Ces travaux ont montré des résultats très différents selon le type de particule. Ainsi, selon Atkinson et Arey (1994), les HAP nitrés associés à des particules sont totalement ou partiellement protégés de la photolyse. Toutefois, d'autres études montrent l'inverse : la photoréactivité de HAP nitrés adsorbés sur des particules diesel (récemment émises) a également été étudiée dans une chambre de simulation extérieure (Kamens et al., 1994) et a mis en évidence une dégradation rapide sous irradiation solaire du 6-nitrobenzo[a]pyrène, ainsi que des 1- et 2-nitropyrènes. Cependant, des HAP nitrés adsorbés sur des suies diesel plus âgées (SRM1650) ont montré une absence de dégradation lors de leur exposition à la lumière solaire, tout comme le 1-nitropyrène lorsqu'il est adsorbé sur des cendres de charbon (Holder et al., 1994). Les grandes différences de réactivité des HAP nitrés montrent la forte influence de la nature physique et chimique des substrats sur lesquels sont adsorbés les HAP nitrés (Fan et al., 1995; Fan et al., 1996; Feilberg et Nielsen, 2000; Feilberg et Nielsen, 2001). Feilberg et Nielsen (2001) ont également mis en évidence le rôle que

pouvait jouer un promoteur d'oxygène singulet tel que l'anthraquinone. En effet, l'étude a montré que la photodégradation des HAP nitrés est fortement accrue en présence d'anthraquinone.

Concernant le devenir des HAP à la fois nitrés et oxygénés, des travaux ont été menés par Feilberg et al. (2002) sur la photostabilité du 3-NBAO. Cette étude a permis de montrer que la 3-NBAO a une vitesse de photodégradation légèrement inférieure à celle du 1-NP.

Peu d'études se sont intéressées aux mécanismes de photodégradation des HAP nitrés. Cependant, Fan et al. (1996) proposent un schéma réactionnel (Cf. Figure I.22) de photodégradation du 1-nitropyrene. Cette photoréactivité a lieu via l'intervention de l'oxygène singulet (coupure de la liaison C-N et réarrangement intramoléculaire).

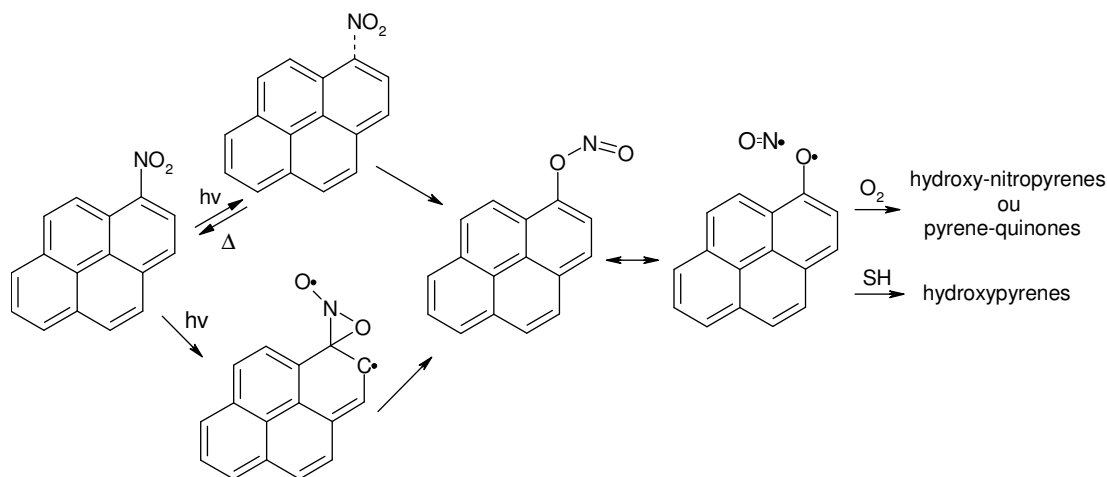


Figure I.22 : Schéma réactionnel de la photodégradation du 1-nitropyrene adsorbé sur des suies diesel, d'après Fan et al. (1996).

Les produits finaux détectés lors des différentes études, que ce soit en solution, en phase gazeuse ou particulaire, sont donc des quinones, des HAP hydroxylés, ainsi que des HAP nitrés et hydroxylés.

1.5.2 Réactivité chimique

a. En phase gazeuse

La réactivité des HAP nitrés en phase gazeuse avec les radicaux OH et NO₃, ainsi qu'avec O₃ a été étudiée pour des isomères nitrés du naphthalène. Les constantes de vitesse de second ordre obtenues pour les 1- et 2-nitronaphtalène sont présentées dans le Tableau I.10. La réactivité de NO₃ et O₃ avec les HAP nitrés gazeux semble être négligeable dans les processus de dégradation atmosphérique vis-à-vis de la photolyse (Atkinson et al., 1989). La réactivité de ces composés avec OH, quant à elle, apparaît secondaire pour le 1-nitronaphtalène, alors qu'elle est compétitive avec la photolyse pour le 2-nitronaphtalène (Feilberg et al., 1999).

| | Hydroxyl (OH) | Nitrate (NO ₃) | Ozone (O ₃) |
|-------------------|-----------------------|--|-------------------------|
| 1-nitronaphtalène | 5,4.10 ⁻¹² | 3,0.10 ⁻²⁹ [NO ₂] | < 6.10 ⁻¹⁹ |
| 2-nitronaphtalène | 5,6.10 ⁻¹² | 2,7.10 ⁻²⁹ [NO ₂] | < 6.10 ⁻¹⁹ |

Tableau I.10 : Constantes de vitesse des réactions des 1- et 2-nitronaphtalènes avec divers oxydants atmosphériques (en cm³.molécule⁻¹.s⁻¹) à 298K (Atkinson et al., 1989).

b. En phase hétérogène gaz/solide

La réactivité hétérogène des HAP nitrés a été très peu étudiée avec les oxydants atmosphériques. Toutefois, Grosjean et al. (1983) n'ont observé aucune dégradation du 1-nitropyrène adsorbé sur du verre et sur des filtres en Téflon que ce soit par des processus physique ou chimique lors de l'exposition à NO₂, O₃ et SO₂. Depuis ces travaux, la dégradation de HAP nitrés a été mise en évidence en présence d'ozone, ainsi que par une exposition combinée à NO₂ et O₃ sur des particules de suies réelles dans une chambre de simulation à différentes températures (entre 275 et 293 K) (Fan et al., 1996). Le Tableau I.11 présente les constantes de vitesse de dégradation des 1- et 2-nitropyrènes, ainsi que des 2-, 3- et 8-nitrofluoranthènes avec l'ozone, en présence de NO₂ et dans l'obscurité.

| Type de particule | Concentration $\times 10^{13}$ molécules.cm ⁻³ | | Constantes de vitesse de dégradation avec O ₃ $\times 10^{-18}$ cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹ | | | | | |
|-------------------|--|-----------------|--|------|------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | O ₃ | NO ₂ | 1-NP | 2-NP | 2-NF | 3-NF _{d9} | 8-NF _{d9} | 1-NP _{d9} |
| diesel | 1,70 | 0,98 | 1,35 | 1,35 | 1,35 | 1,35 | 1,35 | 1,35 |
| diesel | 1,98 | 0,70 | 1,35 | 0,81 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 |
| bois | 2,25 | 0,03 | non détecté | 1,35 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,02 |
| bois | 2,30 | 1,18 | non détecté | 1,49 | 1,15 | 1,49 | 1,02 | 1,69 |

Tableau I.11 : Constantes de vitesse de dégradation de HAP nitrés avec l’ozone à l’obscurité (Fan et al., 1996).

Les constantes de vitesse mesurées pour les réactions (dans l’obscurité) des HAP nitrés adsorbés sur des particules issues de combustion de bois avec O₃, en l’absence et en présence de NO₂, montre que la dégradation avec l’ozone est plus importante qu’avec NO₂. Le Tableau I.12 montre que l’oxydation par l’ozone des HAP nitrés particulaires ne semble pas aussi importante que leur photodégradation le jour. Par contre, la dégradation des HAP nitrés par l’ozone peut être logiquement le processus de dégradation le plus important pendant la nuit.

| | Constante de photolyse (min ⁻¹) | Constante avec O ₃ (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹) | Temps de vie sous ensoleillement (h) | Temps de vie avec [O ₃] = 5.10 ¹² molécules.cm ⁻³ (h) |
|------|--|--|---|--|
| 1-NP | 0,02 | 1,35.10 ⁻¹⁸ | 0,8 | 41 |
| 2-NP | 0,02 | 1,35.10 ⁻¹⁸ | 0,8 | 41 |
| 2-NF | 0,013 | 1,35.10 ⁻¹⁸ | 1,3 | 41 |

Tableau I.12 : Temps de vie atmosphériques de HAP nitrés particulaires par photolyse et par réactions avec O₃ dans l’obscurité (Fan et al., 1996; Fan et al., 1996).

Lee et al. (1989) ont mis en évidence la formation de dinitropyènes lors de l’exposition de 1-nitropyène enrobé sur des particules diesel avec NO₂. Ces résultats mettent en évidence la réactivité du 1-nitropyène, cependant cette étude n’a pas permis de déterminer la cinétique de la réaction.

Concernant les produits et les mécanismes de formation, aucune étude ne s’y est intéressée à ce jour. Pourtant, les produits d’oxydation pourraient être de type nitré et oxygéné, impliquant un fort impact sanitaire. Les temps de vie des HAP nitrés, du fait de leur toxicité, nécessitent donc d’être documentés afin de connaître leur devenir.

I.6 Réactivité des HAP oxygénés dans l'atmosphère

En ce qui concerne la réactivité des HAP oxygénés dans l'atmosphère, très peu d'études ont été effectuées. Les seuls travaux répertoriés concernent la photodégradation de ces composés par exposition au soleil ou à une lampe. Ainsi, Kamens et al. (1989) ont étudié, dans une chambre de simulation extérieure, la photodégradation de 7 HAP oxygénés (9-fluorénone, 9,10-anthraquinone, hydroxyfluorénone, cyclopenta[d,e,f]phénanthrone, anhydride naphthalique, méthylantraldéhyde et 7-benzanthrone) adsorbés sur des particules de suie. Suite à des tests dans l'obscurité montrant leur stabilité, les HAP oxygénés ont été exposés avec des HAP à la lumière solaire pendant plusieurs heures, en présence d'une faible quantité d'ozone ($[O_3] < 0,06$ ppm). Les concentrations en HAP oxygénés sont restées stables, à l'exception de celle de l'anhydride naphthalique qui a augmenté, et qui doit donc être un produit issu de la photodégradation des HAP présents. Une autre expérience a été réalisée dans les mêmes conditions, mais en présence de plus d'ozone ($[O_3] = 0,2$ ppm) : les concentrations des HAP oxygénés ont alors diminué en fonction du temps d'exposition.

Plus récemment, Matsuzawa et al. (2000) a étudié la photodégradation de quelques HAP oxygénés (9,10-phénanthrènequinone, phénanthrène-9-carboxaldéhyde et anhydride naphtalène-1,8-dicarboxylique) dans l'acétonitrile sous irradiation d'une lampe à Xenon. Les résultats montrent une grande différence de réactivité entre les trois HAP oxygénés. Ainsi, la dégradation de la 9,10-phénanthrènequinone, dont les produits de dégradation sont présentés sur la Figure I.23, est la plus rapide. A l'inverse, l'anhydride naphtalène-1,8-dicarboxylique est plutôt stable sous irradiation lumineuse.

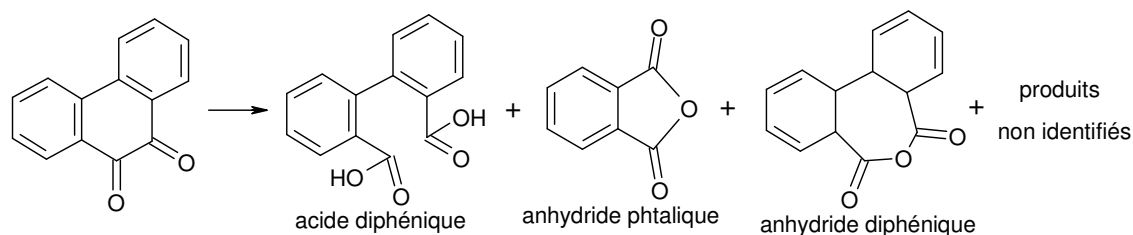


Figure I.23 : Produits de photodégradation de la 9,10-phénanthrènequinone dans l'acétonitrile (Matsuzawa, 2000).

Atkinson et al. (1989) ont étudié expérimentalement le devenir en phase gazeuse d'un HAP oxygéné, la 1,4-naphtoquinone. Ce travail a porté sur sa dégradation par photolyse, mais aussi sur ses réactions avec les radicaux OH et NO₃, ainsi qu'avec N₂O₅ et O₃. Les constantes de vitesse obtenues sont de $(3,1 \pm 1,2) \times 10^{-12}$, $< 1 \times 10^{-15}$, $< 4 \times 10^{-19}$ et $< 2 \times 10^{-19}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹, respectivement pour les réactions avec OH, NO₃, N₂O₅ et O₃. La photodégradation, étudiée sous l'irradiation d'une lampe noire et sous irradiation lumineuse naturelle a, quant à elle, présenté un temps de vie de l'ordre de 2 h. Ces résultats montrent que, sous des conditions atmosphériques typiques, le processus majoritaire de dégradation est la photolyse, la dégradation par OH étant environ d'un ordre de grandeur moins importante alors que les autres réactions d'oxydation sont considérées comme négligeables. De tels résultats sont confirmés par Grosjean et al. (1987) qui n'ont observés aucune dégradation de la 9,10-anthraquinone adsorbée sur du Téflon, de la cellulose et du gel de silice par exposition à l'ozone.

Le devenir des HAP oxygénés dans l'atmosphère est aujourd'hui très peu documenté, hormis les travaux effectués sur la photodégradation. Il apparaît important d'étudier leurs processus de dégradation dans l'atmosphère, afin de connaître leurs temps de vie et donc leur impact potentiel (atmosphérique et sanitaire).

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODES

II.1 Particules modèles

II.1.1 Choix des particules

Dans l'atmosphère, il existe une grande variété des particules, caractérisées notamment par leur composition et leur taille. Afin de concilier à la fois les critères de représentativité et de répétabilité, deux modèles ont été retenus : la silice et le graphite, modélisant respectivement les particules minérales et les particules carbonées.

a. Particules de silice

Les particules minérales ou inorganiques sont constituées de nombreux éléments chimiques tels que le silicium, le calcium, l'aluminium ou encore le fer, souvent sous forme d'oxydes (Carrico et al., 2003; Sobanska et al., 2003; Chen et al., 2006), et en proportion variées selon les sources. Pour mener à bien cette étude, il a donc fallu choisir des particules suffisamment représentatives des particules minérales et qui permettent une bonne répétabilité des expériences. Le choix s'est porté sur la silice car c'est un élément important dans les particules minérales (Putaud et al., 2004; Perrino et al., 2008; Rodríguez et al., 2008). De plus, elle a déjà été utilisée comme modèle de particules atmosphériques minérales dans de nombreuses études (Wu et al., 1984; Behymer et Hites, 1985; Alebić-Juretić et al., 1990; Barbas et al., 1996; Underwood et al., 2001; Perraudin et al., 2005b; Perraudin et al., 2007a).

Les particules de silice utilisées lors de cette étude ont été fournies par Interchim (IT70-5, Interchim). Le diamètre des particules choisies est de 5 μm , ce qui correspond à un diamètre moyen des particules minérales atmosphériques (mode grossier). La surface spécifique moyenne et la taille des pores sont, respectivement de 500 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ et 70 \AA .

b. Particules de graphite

Le graphite a été choisi comme modèle de particules carbonées car la fraction de carbone graphitique peut contribuer jusqu'à hauteur de 50 % de la fraction de carbone total contenue dans les particules de suie ou diesel selon les conditions d'émission (Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 1986; Lary et al., 1999; Murr et Bang, 2003; Nguyen et al., 2004; Ntziachristos et al., 2007). En effet, les suies sont des agrégats carbonés formés lors de combustions, qui

suivent des structures graphitiques ordonnées sur des échelles de longueur limitées. De plus, le graphite a déjà été utilisé comme modèle de particules carbonées dans plusieurs études expérimentales (Köllensperger et al., 1998; Sze et al., 2001; Estève et al., 2004; Perraudin et al., 2005b; Perraudin et al., 2007) et théoriques (Ghigo et al., 2004; Rodriguez-Forteza et al., 2007).

Les particules de graphite utilisées pour ces travaux (graphite synthetic powder, Aldrich) ont un diamètre calibré entre 1 et 2 μm (données fournisseurs). Cette taille de particules, comme on l'a vu précédemment, correspond à la limite supérieure des particules atmosphériques carbonées, dont la taille varie généralement entre 10 nm pour les particules ultra-fines typiquement émises lors de la combustion de fuel et quelques μm pour les plus grosses particules résultant d'une agrégation (Delmas et al., 2005). En ce qui concerne la surface spécifique de ces particules, elle a été mesurée précédemment au laboratoire par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET), et est de l'ordre de $13,2 \pm 0,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Estève et al., 2004).

II.1.2 Préparation des particules

a. Nettoyage des particules

Avant leur utilisation, les particules de silice sont nettoyées par trois extractions successives aux ultrasons dans du dichlorométhane (Acros Organics, "for residue and pesticides analysis") pendant 15 min, puis filtrées sur du coton de verre, afin d'éliminer toute trace potentielle de composés organiques initialement présents. Les particules sont ensuite laissées sous hotte pendant plusieurs heures afin d'éliminer les dernières traces de solvant.

b. Composés choisis

Pour réaliser cette étude sur le devenir des produits de dégradation des HAP adsorbés sur des particules modèles, quatre composés ont été choisis : le pyrène, le 1-hydroxypyrene, le 1-nitropyrene et la 9,10-anthraquinone (Cf. Tableau II.1). Cette sélection de composés très différents permettra ainsi d'effectuer une première approche sur les différences de réactivité qui peuvent exister entre les HAP, les HAP nitrés et les HAP oxygénés, notamment d'étudier

l'influence des substituants et de la structure du Composé Aromatique Polycyclique sur sa réactivité.

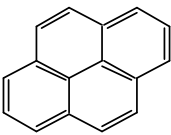
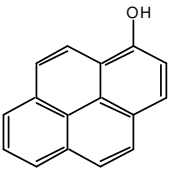
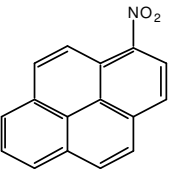
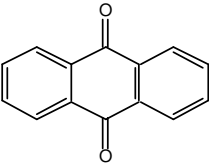
| CAP (abréviation) | Structure | M (g.mol ⁻¹) | Pureté (%) | Fournisseur |
|---------------------------|--|--------------------------|------------|-------------|
| Pyrène (Pyr) |  | 202 | > 99 | Fluka |
| 1-hydroxypyrrène (1OHP) |  | 218 | 98 | Aldrich |
| 1-nitropyrrène (1NP) |  | 247 | 99 | Aldrich |
| 9,10-anthraquinone (Anth) |  | 208 | 97 | Aldrich |

Tableau II.1 : Composés étudiés lors de ce travail.

Ces composés sont présents en partie ou majoritairement sur les particules atmosphériques naturelles. Le pyrène, comme il a été vu précédemment, est en plus grande partie présent en phase gazeuse (Odabasi et al., 1999 ; Albinet et al., 2007). Cependant, une partie importante est tout de même présente en phase particulaire, confirmant l'intérêt de l'étudier dans ces conditions. Le 1-nitropyrrène (Albinet et al., 2006) et probablement le 1-hydroxypyrrène (Kishikawa et al., 2004), du fait de leurs plus faibles pressions de vapeur saturante (que celle du pyrène), seront très préférentiellement présents en phase particulaire. La 9,10-anthraquinone, quant à elle, est quasi-exclusivement présente sur les particules atmosphériques (Albinet et al., 2006).

c. Enrobage des particules

Une fois les particules nettoyées, le composé est adsorbé sur les particules par dépôt liquide-solide : la solution d'enrobage est préparée en dissolvant les cristaux du composé,

pesés préalablement à l'aide d'une microbalance, dans du dichlorométhane. Les particules, également présentes en quantité connue, sont ensuite introduites dans cette solution. Le solvant est alors évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif, à pression atmosphérique et à environ 35 °C. Sous hotte et à l'abri de la lumière, les dernières traces de solvant sont éliminées pendant 12 h. Finalement, les particules enrobées, après caractérisation selon le protocole décrit dans la Partie II.3, sont conservées dans des flacons ambrés, pour les protéger de la photodégradation.

II.2 Suies de kérosène

Les suies de kérosène issues d'un brûleur constituent un modèle de particules carbonées se rapprochant mieux des particules carbonées présentes dans l'atmosphère, issues de combustion de carburant.

II.2.1 Dispositif expérimental d'obtention des suies

Le dispositif expérimental utilisé pour obtenir les particules de suie de kérosène a été développé et mis à disposition par M. Yuri Bedjanian du laboratoire ICARE (CNRS UPR 3021, Orléans). Les particules de suies ont ainsi été générées à l'aide d'un brûleur à flamme plate laminaire prémélangée, dans des conditions de combustion bien contrôlées (Lelièvre et al., 2004).

Le dispositif utilisé (Cf. Figure II.1) est constitué d'une pompe chromatographique, qui assure le transport du combustible liquide vers un vaporisateur où il est soumis à un courant d'azote à haute pression (typiquement 6 - 8 bars). Le combustible pulvérisé traverse un volume tampon. En parallèle, on prépare le comburant par dilution d'oxygène dans l'azote via un mélangeur à billes qui permet leur homogénéisation. Le comburant et le combustible gazeux sont ensuite mélangés dans un second mélangeur, puis transportés jusqu'à la tête du brûleur. Les débits des gaz et le débit du combustible étant fixés, la richesse du mélange est parfaitement connue (ici 2,0), et ajustée de façon à obtenir une flamme de bonne stabilité. Après allumage de la flamme, une enceinte en Pyrex est placée autour de la tête du brûleur afin de limiter les perturbations dues à l'air environnant. Les particules sont ensuite récoltées

par dépôt au dessus de cette cheminée sur une grille métallique. De l'azote additionnel est injecté en continu dans cette enceinte via des petits orifices également répartis tout autour de la base de la tête du brûleur, dans le but de favoriser l'homogénéité de la flamme en évitant la diffusion d'air extérieur, et de préserver ainsi de réelles flammes prémélangées avec une richesse définie.

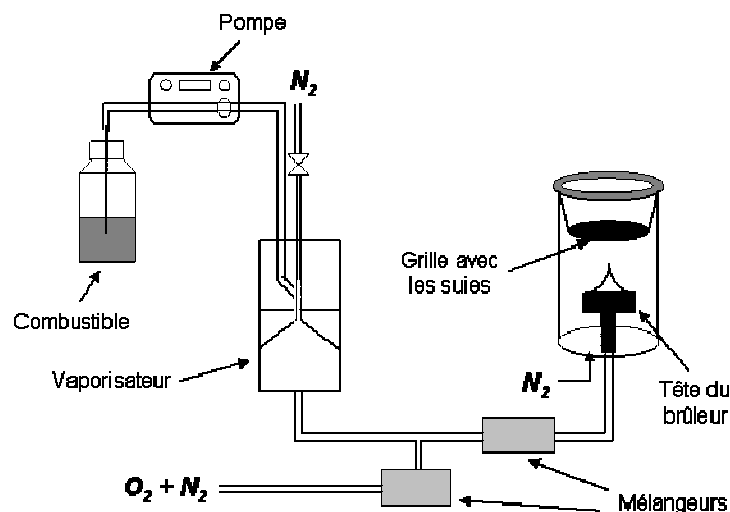


Figure II.1 : Schéma du brûleur d'ICARE (CNRS Orléans).

L'ensemble vaporisateur/mélangeur/canalisation/tête du brûleur est alimenté (boîte de régulation Eurotherm) et chauffé (suivant la température d'ébullition du combustible pour éviter la condensation du carburant sur les parois internes des lignes de gaz). Le refroidissement de la tête du brûleur est assuré par une circulation interne d'eau entre le conduit de transport des réactifs et la périphérie de la tête du brûleur. Un thermocouple placé juste sous la surface de la matrice en laiton permet de contrôler la température de celle-ci et de détecter un éventuel dysfonctionnement. Typiquement, les dépôts de suies ont été effectués pour une température de l'ordre de 170 - 180 °C pour le kérosène.

II.2.2 Composés étudiés

Pour réaliser les études de réactivité des HAP adsorbés sur les particules de suie de kérosène, onze HAP ont été sélectionnés parmi ceux détectés et quantifiés à la surface des suies. La structure de ces composés varie de trois à six cycles aromatiques afin d'avoir une bonne représentativité des HAP susceptibles d'être retrouvés dans l'atmosphère. Ainsi pour la

plupart des composés, plusieurs isomères sont étudiés afin de voir l'influence de la structure sur la réactivité des HAP. La Figure II.2 montre les structures des composés étudiés.

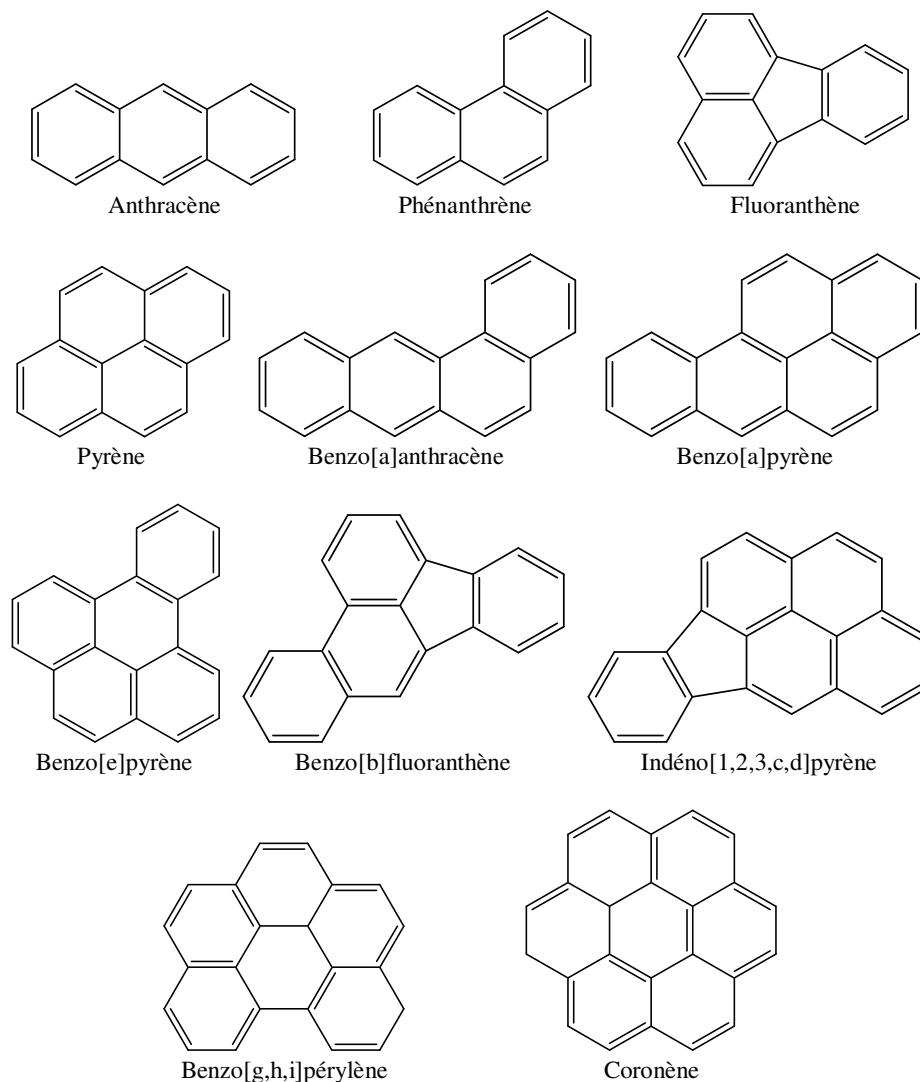


Figure II.2 : Structure des HAP étudiés sur les particules de suie de kérosène.

II.3 Analyse des CAP particulières

II.3.1 Quantification

Le dosage des composés aromatiques polycycliques particuliers est basé sur une double quantification. Ainsi, la détermination des concentrations en CAP particulières est effectuée à l'aide d'étalons internes, introduits au début du protocole analytique. Ces étalons

sont eux-mêmes quantifiés par des étalons dits « seringues », introduits en fin de protocole, juste avant l'analyse chromatographique. Ce double étalonnage permet ainsi de calculer des taux de recouvrement des étalons internes et donc de vérifier les pertes de ces derniers, et par conséquent des analytes, au cours du protocole analytique. Les Tableaux II.2 et II.3 présentent les étalons internes et seringues utilisés pour la quantification des différents composés étudiés.

Les solutions d'étalons internes et seringues sont préparées en dissolvant des cristaux des composés choisis dans une quantité connue d'isooctane (Scharlau, HPLC Grade), les masses de cristaux étant pesées à l'aide d'une microbalance.

La quantification par étalonnage interne est effectuée à l'aide des aires des pics chromatographiques. En effet, chaque composé est caractérisé par son aire. Celle de l'analyte A_i est alors comparée à celle de l'étalon interne A_e , introduit en quantité connue m_e , avec $m_e = C_e \times m$ (C_e étant la concentration de la solution étalon en μg de composé étalon par g de solution et m la masse introduite en g de cette solution). La masse de l'analyte est alors donnée par la relation : $m_i = (K_i \times A_i \times m_e)/A_e$.

K_i est le coefficient de réponse de l'analyte par rapport à son étalon interne. Ce coefficient est calculé à partir d'une solution d'étalonnage, préparée à partir d'une solution contenant l'analyte et les deux étalons utilisés pour quantifier les échantillons, en quantités connues.

| Composé | Etalon interne | Etalon seringue |
|---------------------------------------|---|-----------------------------------|
| Pyrène (> 99 %, Fluka) | Fluoranthène d10 (99,2%, MSD isotopes) | Pyrène d10 (98%, MSD isotopes) |
| 1-hydroxypyrrène (98%, Aldrich) | 1-hydroxypyrrène d9 (Cambridge Isotope Laboratories) | |
| 1-nitropyrrène (99%, Aldrich) | 1-nitropyrrène d9 (> 99%, CDN Isotopes) | |
| 9,10-anthraquinone (97 %, Aldrich) | Fluoranthène d10 (99,2%, MSD isotopes) | |

Tableau II.2 : Etalons utilisés pour la quantification des HAP étudiés seuls.

| HAP | Etalon interne | Etalon seringue |
|-------------------------|----------------------|--------------------------|
| Phénanthrène | Phénanthrène d10 | Pyrène d10 |
| Anthracène | | |
| Fluoranthène | Fluoranthène d10 | |
| Pyrène | | |
| Benzo[a]anthracène | Chrysène d12 | Benzo[b]fluoranthène d12 |
| Benzo[b]fluoranthène | Benzo[e]pyrène d12 | |
| Benzo[e]pyrène | | |
| Benzo[a]pyrène | Benzo[a]pyrène d12 | |
| Indéno[1,2,3,c,d]pyrène | Benzo[g,h,i]pérylène | |
| Benzo[g,h,i]pérylène | | |
| Coronène | Coronène d12 | Tétratriacontane |

Tableau II.3 : Etalons utilisés pour la quantification des HAP sur les suies de kérosène.

II.3.2 Protocole analytique

a. Extraction des composés

Compte tenu des méthodes analytiques utilisées (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) et du fait que les composés soient adsorbés sur des particules, les molécules doivent être mises en solution. L'extraction s'avère donc être une étape très importante. Elle nécessite la réussite de plusieurs étapes successives (désorption du composé, diffusion de celui-ci à l'intérieur de la matrice, solubilisation par un solvant, diffusion dans celui-ci, puis entraînement). Il est donc important de choisir correctement les conditions d'extraction, telles que la nature du solvant, afin d'assurer la solubilisation de l'analyte, mais aussi la méthode d'extraction utilisée. En effet, de nombreuses méthodes sont utilisées telles que le Soxhlet, l'extraction par fluide supercritique (SFE), l'extraction micro-ondes, les ultrasons, ou encore l'extraction par fluide pressurisé (PFE).

La méthode utilisée dans cette étude est l'extraction sous fluide pressurisé (ASE 200, Dionex), qui est un système automatisé d'extraction des composés organiques à partir d'échantillons solides (Cf. Figure II.3). Il accélère les processus traditionnels d'extraction (comme le Soxhlet) en utilisant des solvants à des températures élevées (jusqu'à 200 °C) maintenus sous forte pression (jusqu'à 200 bars). Cette pression, appliquée à la cellule d'extraction, en acier inoxydable, contenant le filtre, permet de maintenir le solvant chaud à l'état liquide durant toute l'extraction. La température élevée permet de diminuer la viscosité du solvant, d'augmenter les coefficients de diffusion, et ainsi d'améliorer fortement le transfert des analytes et leur solubilisation dans le solvant, et donc finalement la vitesse d'extraction (Richter et al., 1996). Après la phase de chauffage, l'extrait est entraîné de la cellule contenant l'échantillon vers le flacon de récupération.

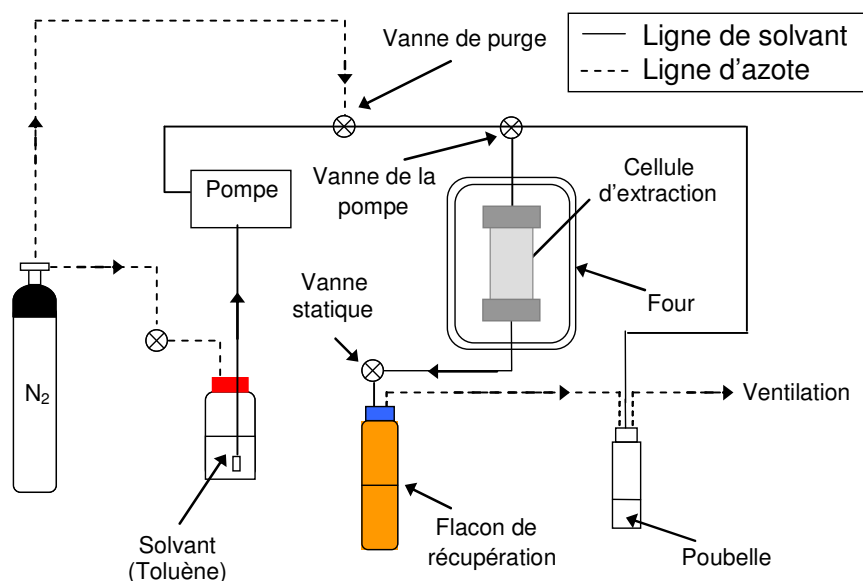


Figure II.3 : Schéma de l'extracteur par fluide pressurisé.

Cette technique d'extraction est maintenant référencée par l'EPA (Agence Américaine de Protection de l'Environnement) comme technique d'extraction de micropolluants contenus dans une matrice solide. Depuis une dizaine d'années, l'utilisation de l'extraction sous fluide pressurisé est de plus en plus développée. Ainsi, de nombreuses études ont montré son efficacité quant à l'extraction des HAP, mais aussi à celle des HAP nitrés et oxygénés, avec des solvants et des conditions d'extraction qui peuvent être très variables (Cf. Tableau II.4).

| Composés | Matrice | Solvant | T (°C) | P (bars) | Référence |
|------------------------|---|--------------------------------------|--------------|----------|---|
| HAP | Particules atmosphériques | Toluène | 100 | 100 | (Lintelmann et al., 2005) |
| | Particules urbaines (SRM 1649) | chlorure de méthylène/ acétone | 100 | 138 | (Richter et al., 1996) |
| | Particules carbonées (graphite) | toluène | 130 | 130 | (Perraudin et al., 2005a) |
| | Particules minérales (silice) | dichlorométhane | 100 | 100 | (Perraudin et al., 2005a) |
| | Particules déposées sur les routes | acétone/n-hexane | 200 | 100 | (Lee et al., 2005) |
| | Matières particulaires marines | acétone/n-hexane | 100 | 140 | (Heemken, 1997) |
| | Matière particulaire atmosphérique | hexane/acétone | 100 | 100 | (Olivella, 2005) |
| HAP nitrés | Particules atmosphériques/ Particules urbaines (SRM) | dichlorométhane | 100 | 138 | (Bamford et Baker, 2003) |
| | Sols contaminés | eau | 300 | 150 | (Luque-Garcia et Luque De Castro, 2003) |
| | Particules diesel (SRM) | toluène | 195 | 152 | (Turrio-Baldassarri et al., 2003) |
| | Particules collectées dans un tunnel | dichlorométhane | 100 | 140 | (Prycek et al., 2004) |
| HAP nitrés et oxygénés | Particules atmosphériques naturelles | dichlorométhane | 120 | 140 | (Albinet et al., 2006) |
| HAP oxygénés | Sédiments | eau/alcool isopropylique | 120 et 200°C | 138 | (Burkhardt et al., 2005) |
| | Sols contaminés | n-pentane, n-hexane, dichlorométhane | 140 et 150°C | 140 | (Lundstedt et al., 2006) |

Tableau II.4 : Exemples de solvants et de conditions utilisés pour l'extraction sous fluide pressurisé de HAP, de HAP nitrés et de HAP oxygénés, relevés dans la littérature.

Il est important de noter qu'en ce qui concerne l'extraction de HAP hydroxylés, très peu d'études portent sur leur présence dans des échantillons naturels atmosphériques (gazeux ou particulaires). Ainsi, aucune méthode n'a été développée pour l'extraction de tels composés sur des particules atmosphériques, à part celle de Kishikawa et al. (2004), utilisant les ultrasons.

Au cours de ce travail, trois conditions ont été utilisées pour l'étude cinétique des différents composés, en fonction de la matrice (silice, graphite ou suie), après ajout des étalons internes :

- Conditions d'extraction des composés adsorbés sur des particules de silice :
 - solvant : dichlorométhane
 - température : 100 °C
 - pression : 100 bars
 - 2 cycles statiques de 8 min

- Conditions d'extraction du 1-nitropyrene adsorbé sur des particules de graphite :
 - solvant : toluène
 - température : 130 °C
 - pression : 130 bars
 - 2 cycles statiques de 8 min

- Conditions d'extraction des HAP adsorbés sur des particules de suie :
 - solvant : toluène
 - température : 200 °C
 - pression : 200 bars
 - 3 cycles statiques de 8 min

b. Préparation de l'échantillon

Suite à l'extraction par fluide pressurisé, les extraits sont reconcentrés à l'aide du Rapidvap® (Labconco). Ce dernier permet d'évaporer le solvant des échantillons grâce à la formation d'un vortex et au chauffage, sous pression réduite. Ainsi, les conditions utilisées

pour les reconcentrations sont dépendantes du point d'ébullition du solvant utilisé lors de l'extraction.

- Extraits dans le dichlorométhane :
 - Puissance du vortex : 70 %
 - Température : 51 °C
 - Pression : 900 mbars

- Extraits dans le toluène :
 - Puissance du vortex : 35 %
 - Température : 80 °C
 - Pression : 280 mbars

Une fois reconcentrés, les échantillons sont transférés dans de l'isooctane, qui est le solvant d'injection pour l'analyse chromatographique.

c. Purification

Contrairement aux particules enrobées, les particules de suie, et surtout les particules de référence (NIST SRM), qui sont des matrices naturelles, peuvent contenir des composés organiques autres que les HAP (macro-molécules, pigments, alcanes, lipides...). Afin d'éviter l'interférence de ces composés avec les analytes lors de l'analyse chromatographique, deux étapes de purifications ont été réalisées. La première étape, sur micro-colonne d'alumine (oxyde d'aluminium 150 basique (type T), Merck, VWR) permet de retenir les composés polaires, les macro-molécules et des pigments. En tête de colonne, conditionnée avec 5 mL de dichlorométhane, l'extrait est déposé, puis élué avec trois fois 5 mL de dichlorométhane. La deuxième étape est effectuée sur micro-colonne de silice (gel de silice 60, 0,063 - 0,200 mm, Merck, VWR) afin de séparer les alcanes de la fraction aromatique. Dans un premier temps, les alcanes sont élués avec 2 mL de pentane, puis les composés aromatiques sont élués avec trois fois 5 mL d'un mélange pentane/dichlorométhane 65/35 (v/v), puis avec 2 mL de dichlorométhane. Finalement, l'extrait est reconcentré sous flux d'azote et repris dans de l'isooctane pour être analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

d. Dérivation

Avant d'être injectés dans le système chromatographique, les échantillons contenant des dérivés hydroxylés, tels que le 1-OHP sont soumis à une dérivation. En effet, le groupement hydroxyle du composé peut conduire à de fortes interactions avec la phase stationnaire de la colonne, entraînant de faibles performances en termes de résolution et de sensibilité. Afin de pallier ce problème, l'hydrogène du groupement hydroxyle, fortement polaire, est substitué par un groupement triméthylsilyle (Cf. Figure II.4) par réaction du 1-hydroxypyrrène avec le Bis(triméthylSilyl)-TriFluoro-Acétamide (BSTFA) à 65 °C pendant 30 min. La dérivation permet non seulement de réduire la polarité du composé, mais aussi d'augmenter sa volatilité.

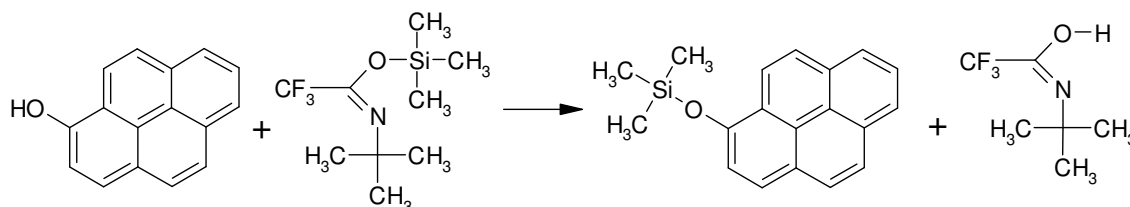


Figure II.4 : Dérivation du 1-hydroxypyrrène par le BSTFA.

La Figure II.5 montre les spectres de masse du 1-hydroxypyrrène avant (a) et après dérivation (b) avec le BSTFA. Lorsque le 1-hydroxypyrrène est dérivé, l'ion moléculaire est incrémenté de 72 uma. De plus, l'abondance de l'ion majoritaire, dans les deux cas l'ion moléculaire, est également bien supérieure après dérivation.

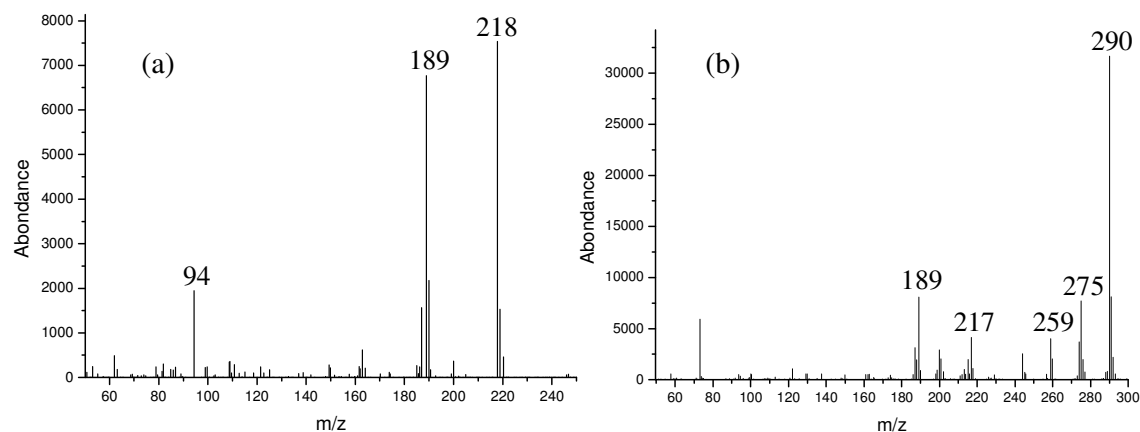


Figure II.5 : Comparaison des spectres de masse obtenus pour le 1-hydroxypyrrène non dérivé (a) et le 1-hydroxypyrrène dérivé avec du BSTFA (b).

II.3.3 Dosage des CAP par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

a. Chromatographie en phase gazeuse

L'analyse des échantillons est effectuée par chromatographie en phase gazeuse (HP model series 6890 Gas Chromatograph, Agilent Technologies) couplée à un spectromètre de masse (HP model 5973 mass selective detector, Agilent Technologies). La colonne utilisée pour effectuer la séparation des composés est une colonne capillaire HP5MS (5 % phényle, 95 % méthyle polysiloxane), de 30 m de longueur, de diamètre interne 0,25 mm et de 0,25 μm d'épaisseur de film (Agilent Technologies). 1 μL d'échantillon est injecté en mode splitless pulsé (25 psi pendant 60 s), avec un débit de purge de 60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant une minute, la température de l'injecteur étant de 270 $^{\circ}\text{C}$. Le programme de température utilisé pour les analyses est le suivant : 70 $^{\circ}\text{C}$ pendant 2 min, suivi d'un gradient de température jusqu'à 310 $^{\circ}\text{C}$ à 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, cette température étant finalement maintenue pendant 5 min. Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium (He 99,9999+ %, Linde Gas) à 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (débit constant). La température de l'interface entre le GC et le spectromètre de masse est maintenue constante à 280 $^{\circ}\text{C}$. L'ionisation des composés est effectuée par impact électronique à 70 eV. Les ions sont ensuite séparés par un filtre quadrupolaire en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). La détection est réalisée en mode sélection d'ions (SIM, Selected Ion Monitoring) avec les paramètres suivants : dwell time = 80 ms, 1,16 cycles par seconde et tension du multiplicateur d'électrons = (2400 ± 100) V. Généralement, les masses des ions moléculaires ont été utilisées pour la détection des différents composés étudiés car ils sont très peu fragmentés et ainsi l'ion moléculaire est prépondérant.

b. Quantification des composés

La quantification des composés sur les particules, avant exposition aux oxydants, a été effectuée régulièrement, lors de chaque journée d'étude cinétique, afin de s'assurer qu'aucune dégradation ou désorption des composés n'avait lieu au cours du temps. Les concentrations particulières des CAP utilisés au cours de ces travaux sont présentées dans le Tableau II.5.

| Composé | Particules | Oxydant | Concentration ($\mu\text{g.g}^{-1}$) | N |
|--------------------|------------|-----------------------------------|--|----|
| Pyrène | silice | O_3 , NO_2 | $47,9 \pm 3,2$ | 18 |
| Pyrène | silice | O_3 | 464 ± 13 | 17 |
| Pyrène | silice | NO_2 | 546 ± 26 | 30 |
| Pyrène | silice | OH | 438 ± 5 | 16 |
| 1-nitropyrene | silice | O_3 | 530 ± 33 | 23 |
| 1-nitropyrene | silice | NO_2 , OH | 519 ± 22 | 22 |
| 1-nitropyrene | graphite | O_3 , OH | 416 ± 5 | 15 |
| 9,10-anthraquinone | silice | O_3 , NO_2 , OH | 592 ± 27 | 22 |
| 1-hydroxypyrene | silice | O_3 | 409 ± 50 | 16 |

Tableau II.5 : Concentrations particulières des composés étudiés pour les différentes expériences de réactivité.

Il est à noter que le 1-hydroxypyrene adsorbé sur les particules de silice, contrairement aux autres composés se dégrade ou bien se désorbe de la silice au fil du temps, rendant les expériences difficiles (Cf. Figure II.6). Ainsi, pour le 1-hydroxypyrene les expériences ont été effectuées rapidement après l'enrobage (dans les 10 jours) afin de diminuer les problèmes que peut engendrer le vieillissement de ces particules.

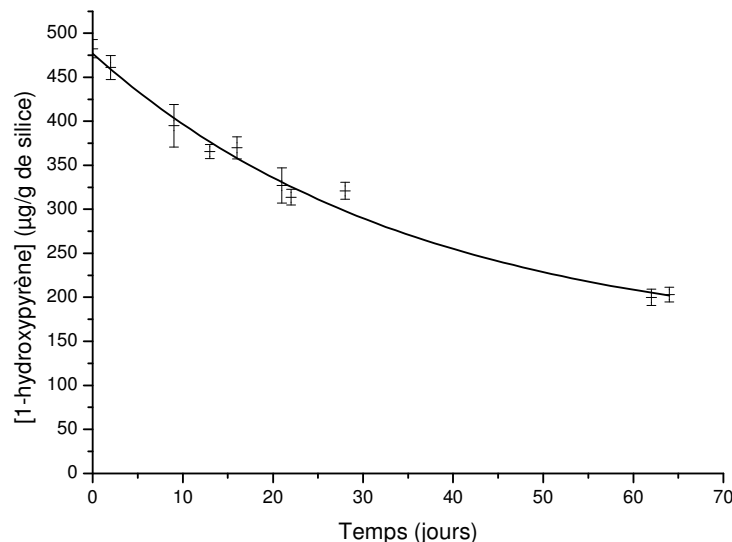


Figure II.6 : Concentration particulaire du 1-hydroxypyrene en fonction du temps de conservation. Les barres d'incertitudes représentent l'écart type sur trois réplicats.

Sur la Figure II.7, les concentrations des différents HAP étudiés dans le cas des suies de kérosène sont présentées. On peut ainsi observer que les HAP les plus légers ont en général une concentration inférieure à $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de suie de kérosène. Toutefois, on peut observer une tendance montrant que plus les HAP sont lourds, plus la concentration est élevée, notamment à partir du benzo[a]pyrène. Ceci montre l'importance de la source des HAP quant à leur répartition entre les phases gazeuse et particulaire.

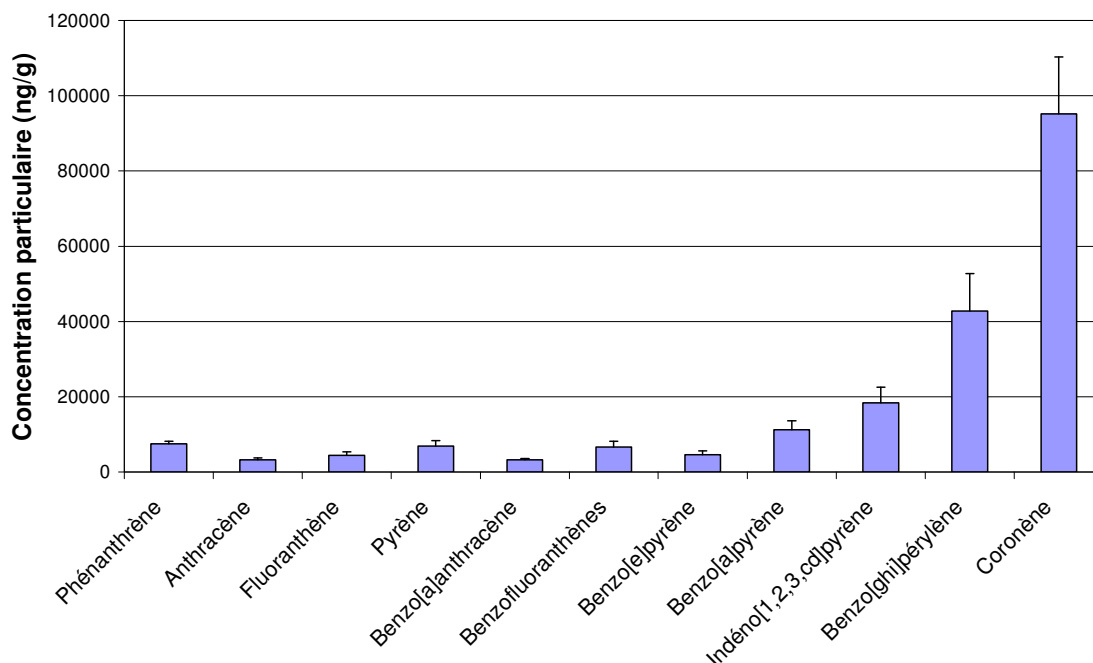


Figure II.7 : Concentrations particulières des différents HAP étudiés présents sur les particules de suie de kérosène. Les barres d'erreur représentent l'écart type sur onze réplicats.

c. Rendements d'extraction

Comme il a été vu précédemment, la double quantification permet de déterminer les pertes en composés lors du protocole analytique par quantification de l'étalon interne par l'étalon seringue ajouté en fin de protocole. La Figure II.8 montre que les taux de récupération de l'étalon interne en fin de protocole sont de l'ordre de 100 %. Ceci montre que le protocole analytique est adapté à cette étude avec les particules modèles, quelque soit le composé, notamment pour le 1-hydroxypyrene qui n'avait jusqu'à maintenant jamais été extrait de particules par fluide pressurisé.

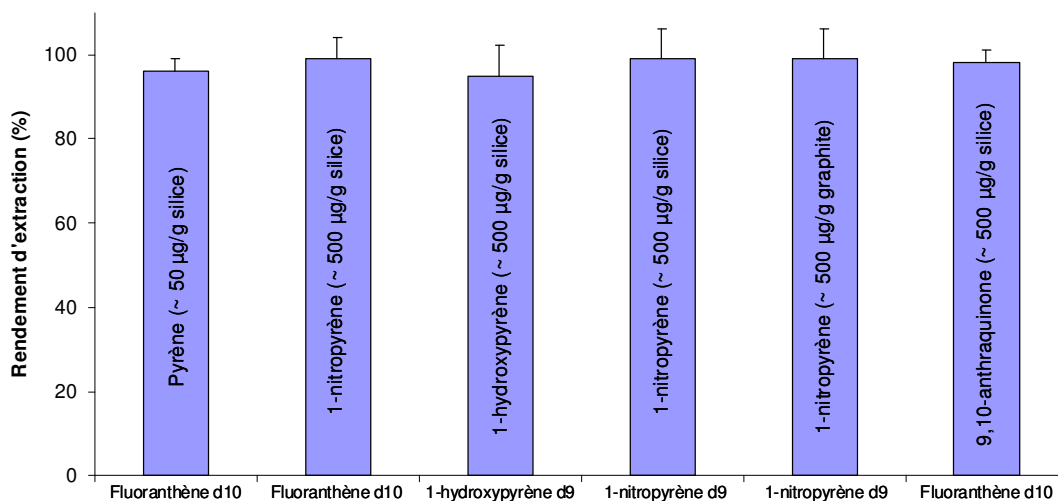


Figure II.8 : Taux de récupération de l'étalon interne pour les différents composés étudiés. Les barres d'erreur représentent l'écart type sur trois répliqués.

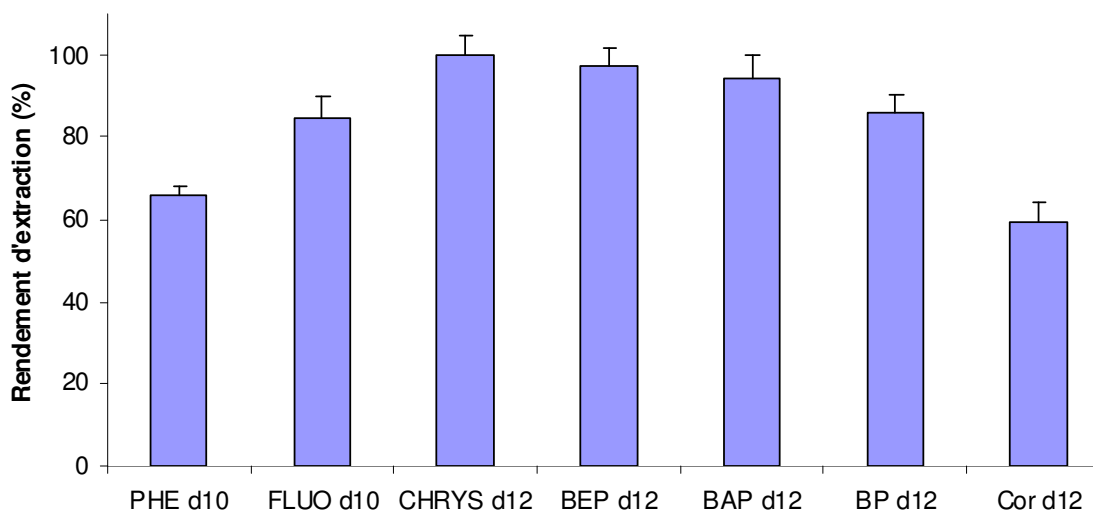


Figure II.9 : Taux de récupération des étalons internes utilisés pour quantifier les différents HAP étudiés sur les suies de kérosène. Les barres d'erreur représentent l'écart type sur trois répliqués.

En ce qui concerne les taux de récupération des étalons internes lors de l'analyse des suies de kérosène, ils sont généralement satisfaisants, même si, comme on peut le voir sur la Figure II.9, les taux de récupération pour le phénanthrène d10 et le coronène d12 sont inférieurs à 80%. Toutefois, ces derniers sont ajoutés en début de protocole et possèdent des propriétés très proches des composés quantifiés. La validité de la quantification n'est ainsi que peu voire pas du tout affectée par ces pertes qui n'excèdent pas 60 % (pour le coronène).

d. Validation du protocole analytique

Afin de valider le protocole analytique, l'extraction et l'analyse ont été effectuées sur des particules de référence SRM 1649a, qui sont des poussières urbaines. Ces particules ont été prélevées dans l'Etat de Washington DC, sur une période de douze mois, entre 1976 et 1977, et représentent un échantillon typique de particules émises en zone urbaine, intégré sur une année. La Figure II.10 montre que les concentrations mesurées, que ce soit pour l'extraction par fluide pressurisé avec le dichlorométhane ou avec le toluène, sont en très bon accord avec les valeurs certifiées par le NIST (National Institute of Standards and Technology, 2007). Ces résultats permettent de valider le protocole utilisé pour l'extraction des HAP adsorbés sur les suies.

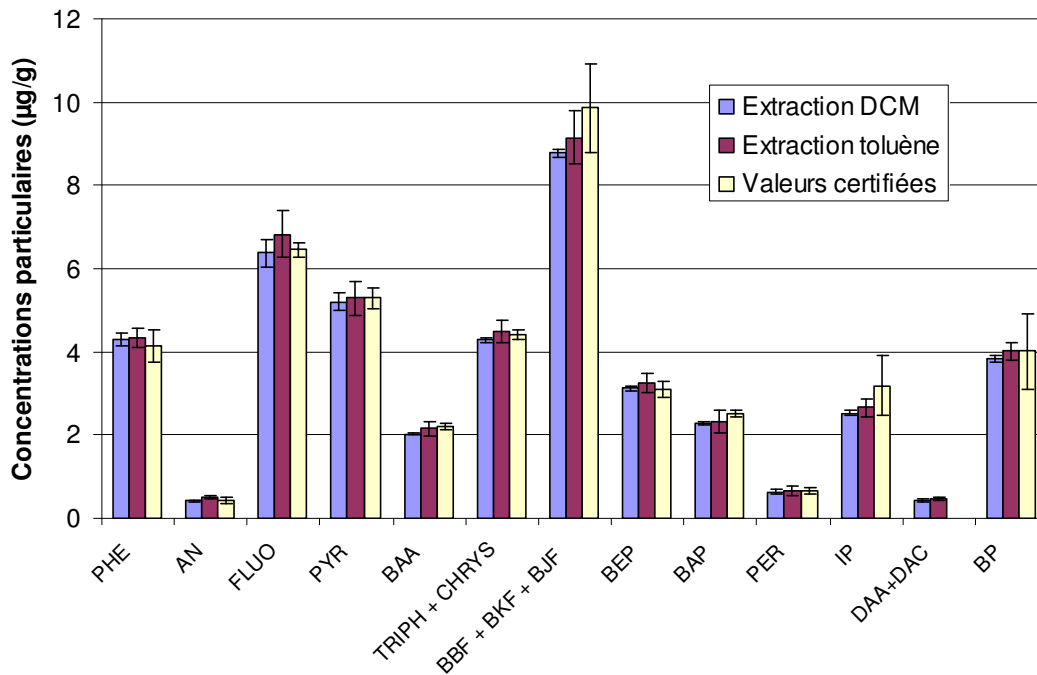


Figure II.10 : Comparaison des concentrations mesurées lors de l'extraction des particules de référence SRM 1649a par le dichlorométhane et le toluène avec les valeurs certifiées du NIST. Les barres d'erreur représentent l'écart type sur trois réplicats pour les extractions avec le dichlorométhane et le toluène, l'écart-type des valeurs certifiées étant données par le certificat d'analyse.

En ce qui concerne les rendements en étalons internes, la Figure II.11 montre des rendements supérieurs à 70 %, quel que soit l'étalon, ce qui est très satisfaisant pour la

quantification des HAP étudiés. Ceci permet également de montrer qu'il n'y a pas de pertes d'étalons tout au long du protocole.

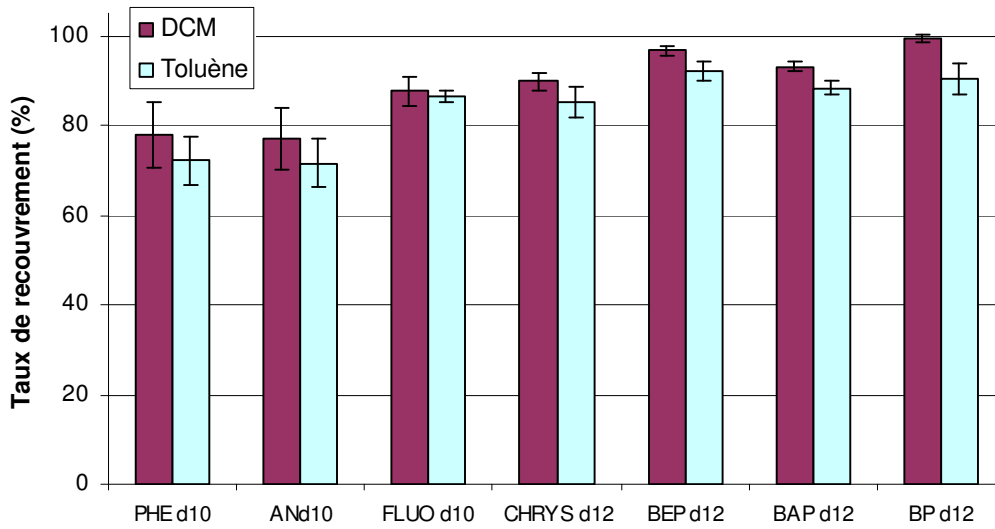


Figure II.11 : Taux de recouvrement des étalons internes utilisés pour la quantification des HAP sur les particules de références SRM 1649a pour les deux solvants utilisés. Les barres d'incertitudes représentent l'écart type sur trois réplicats.

II.4 Réactivité des CAP particulières avec NO₂ et OH

II.4.1 Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé pour la dégradation des HAP adsorbés sur des particules, constitué d'un réacteur à écoulement, a été développé au cours de sa thèse par Estève (2002) à partir d'un montage initialement conçu pour étudier les cinétiques de dégradation des Composés Organiques Volatils (COV) par le radical OH (Ley, 1995).

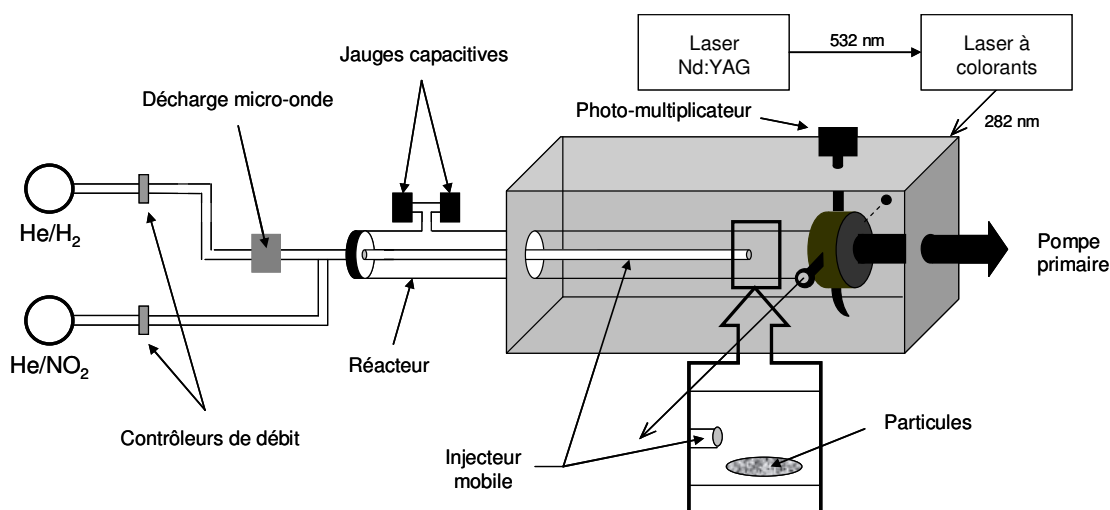


Figure II.12 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les réactions des HAP particulières avec OH et NO₂.

a. Généralités

Le montage expérimental, présenté sur la Figure II.12, est composé d'un tube principal en quartz de 40 cm de long et 24 mm de diamètre interne, servant de réacteur, dans lequel est placé le filtre servant de support aux particules. Un second tube en quartz de 50 cm de long et 10 mm de diamètre interne sert d'injecteur mobile et coulisse à l'intérieur de ce réacteur. L'oxydant (OH et/ou NO₂) est introduit par cet injecteur et entraîné par un gaz vecteur (l'hélium) dans le réacteur. Le déplacement de l'injecteur est effectué à l'aide d'un chariot linéaire d'une course de 50 cm, actionné manuellement. Le déplacement est mesuré à l'aide d'un réglelet placé parallèlement à l'injecteur. Ce système permet de placer l'extrémité de l'injecteur (et donc l'arrivée de l'oxydant) à l'endroit désiré, ainsi que de démonter facilement

le réacteur à l'issue des expériences d'oxydation (injecteur entièrement reculé) afin de récupérer les HAP particuliers oxydés.

Afin de réduire la perte des espèces oxydantes très réactives (notamment OH) par recombinaison hétérogène sur la surface interne de l'injecteur, celle-ci a été recouverte d'un film de cire halogénée (Halocarbon Product Corp., chlorotrifluoroéthylène, Halocarbon wax série 1500).

b. Détermination des débits

La connaissance des différents débits gazeux est nécessaire pour déterminer les concentrations en espèces oxydantes dans le réacteur. Le débit total Q_t est défini comme la somme des débits Q_i des espèces en présence, ramenés aux conditions de pression et de température considérées :

$$Q_t = \sum Q_i \times (760 \times T / 273 \times P) \quad (\text{Equation 1})$$

avec $T = 295 \text{ K}$, $P = 1,8 \text{ Torr}$ et Q en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

c. Détermination des concentrations

Les concentrations en espèces oxydantes sont déterminées connaissant les débits de chaque espèce en présence dans le réacteur :

$$C_i = (Q_i / Q_t) \times X_i \times P \times (N_a / RT) \quad (\text{Equation 2})$$

avec P en Pa, T en K, C_i en $\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$, Q_i et Q_t en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,
 N_a , le nombre d'Avogadro et R , la constante des gaz parfait

d. Écoulement

La détermination du profil de l'écoulement gazeux dans le réacteur joue un rôle déterminant afin de s'assurer que l'hypothèse de l'écoulement piston soit valide, et donc que la détermination de la cinétique de réaction soit possible. Le calcul du nombre de Knudsen, ainsi que celui du nombre de Reynolds permettent de caractériser le profil de l'écoulement. Ces calculs sont effectués pour un fluide gazeux composé uniquement d'hélium car la proportion de celui-ci est supérieure à 99 %, ce qui permet de négliger les autres constituants.

➤ Nombre de Knudsen :

Le nombre de Knudsen, Kn , permet de déterminer si l'écoulement est visqueux (régime continu régi par un écoulement de masse dans lequel prédominent les interactions intermoléculaires) ou moléculaire (régime discontinu où chaque particule de gaz se déplace indépendamment des autres). Ce nombre correspond au rapport du libre parcours moyen λ sur l'échelle de longueur macroscopique de l'écoulement L (ici, le diamètre du réacteur). En fonction de la valeur obtenue, l'écoulement sera caractérisé ainsi :

- régime moléculaire discontinu pour $Kn > 10$
- régime de transition pour $0,01 < Kn < 10$
- régime visqueux continu pour $Kn < 0,01$

Le libre parcours moyen λ d'une particule est la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux chocs. Dans le cas où les molécules sont assimilées à des sphères et qu'il n'existe pas d'attractions entre elles, il s'exprime par :

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{\pi \cdot d^2 \cdot N \cdot \bar{u}} \quad (\text{Equation 3})$$

Avec : N , le nombre d'espèces par cm^3 , \bar{u} et \bar{v} respectivement la vitesse et la vitesse relative moyenne, reliées par l'expression : $\bar{u} = \sqrt{2} \cdot \bar{v}$

Ainsi :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \cdot d^2 \cdot N} \quad (\text{Equation 4})$$

Dans nos conditions : $d_{\text{He}} = 2,18 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

$$N = 5,8 \cdot 10^{16} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$L = D = 2,4 \text{ cm}$$

Le libre parcours moyen des atomes d'hélium, dans nos conditions expérimentales, est de $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$. Le nombre de Knudsen ainsi calculé est égal à $2 \cdot 10^{-3}$, ce qui est inférieur à 10^{-2} . Dans nos conditions, le nombre de molécules dans l'élément de volume est donc suffisant pour assimiler le milieu réactionnel à un milieu visqueux continu.

➤ Nombre de Reynolds :

Le nombre de Reynolds, Re , permet de déterminer si l'écoulement est laminaire (le mouvement des particules se fait de manière parallèle et rectiligne à la paroi) ou turbulent (le mouvement n'est pas rectiligne). Ce nombre, sans dimension, fait intervenir la masse volumique du gaz ρ , la vitesse d'écoulement v et le diamètre du réacteur D par rapport à la viscosité dynamique du fluide μ . Lorsque Re est inférieur à 2000, l'écoulement est laminaire alors qu'au-dessus de 2000, il est turbulent.

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu} \quad (\text{Equation 5})$$

Dans nos conditions ($v = 1320 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $D = 2,4 \text{ cm}$, $\rho = 3,9 \cdot 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ à 293 K et 1,8 Torr et $\mu = 1,94 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 293 K), le nombre de Reynolds est égal à 6,4. Cette valeur étant inférieure à 2000, l'écoulement est donc laminaire.

➤ Type de l'écoulement :

Le calcul des deux nombres caractéristiques de l'écoulement permet donc de conclure à un écoulement visqueux laminaire de type Poiseuille. Le fluide peut ainsi être considéré comme un milieu continu s'écoulant de manière régulière en lignes droites parallèles à la paroi du réacteur. De plus, du fait de la basse pression, le profil est plat, ce qui permet de confirmer l'hypothèse de l'écoulement piston, et donc, l'utilisation de cet appareil pour des mesures cinétiques.

II.4.2 Procédure expérimentale

a. Préparation de l'échantillon

Pour faciliter l'exposition des HAP particulaires à l'oxydant, des quantités précises de particules enrobées de HAP (environ 5 mg) sont déposées sur un filtre en fibre de verre (GF/F, 47 mm de diamètre, Whatman), à l'aide d'un tamis (45 mm de diamètre, 100 μm , Sigma-Aldrich). Les filtres utilisés lors de ces expériences sont préalablement nettoyés par trois extractions successives aux ultrasons dans du dichlorométhane, puis calcinés à 450 °C pendant 5 heures. Les particules sont pesées avant la réaction sur une balance préalablement calibrée (TR-64, Denver Instrument Company, Fisher Scientific Labosi). Le filtre sur lequel

sont déposées les particules est ensuite introduit dans le réacteur pour procéder à l'exposition des particules au flux gazeux d'oxydant.

b. Conditions expérimentales

L'oxydant est introduit dans le réacteur, par l'intermédiaire de l'injecteur mobile. Les flux de gaz sont régulés par des contrôleurs de débit massique : FC 260 (1 slpm, Tylan) pour l'hélium, ainsi que FC 2900V (100 sccm, Millipore) pour les concentrations importantes en NO₂ et FC 2900 (10 sccm, Tylan) pour les faibles concentrations. La pression dans le réacteur est contrôlée par une pompe primaire deux étages (T2060, Alcatel) et est maintenue à une valeur de $(1,8 \pm 0,2)$ Torr. Afin de ne pas descendre trop brusquement en pression (et ainsi de ne pas perdre de particules), une jauge capacitive est utilisée afin de mesurer la pression, de la pression atmosphérique jusqu'à 10 Torr (Baratron, 0 - 1000 Torr, MKS). En dessous de 10 Torr, la pression est mesurée par une autre jauge capacitive (Barocel 600, 0 - 10 Torr, Edwards). Le flux total de gaz pendant la réaction est d'environ 1 L.min⁻¹. L'écoulement au sein du réacteur étant de type visqueux laminaire, la concentration d'une espèce oxydante au sein du milieu réactionnel est homogène et constante en tout point (compte-tenu de l'approximation de l'écoulement piston). La réaction a lieu entre le moment où l'injecteur est reculé derrière le filtre afin que les particules soient exposées au flux oxydant et le moment où l'injecteur est avancé à nouveau au-delà du filtre. Le temps d'exposition des particules est mesuré à l'aide d'un chronomètre. Un tissu noir est tendu devant le réacteur pour que la réaction ait lieu à l'obscurité. Les réactions ont été réalisées à température ambiante, soit (295 ± 3) K. En ce qui concerne l'humidité relative, elle a varié entre 30 et 70 % selon les jours.

A la fin de la réaction, le l'ensemble (filtre + particules) est de nouveau pesé, afin de connaître les éventuelles pertes de masse pendant l'expérience. Généralement, les pertes sont inférieures à la précision de la balance (environ 2 %). Les composés sont ensuite extraits selon le protocole décrit dans la partie II.3.

II.4.3 Réactivité des CAP particulières avec NO₂

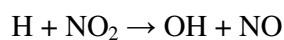
Lors des études de dégradation avec NO₂, le dioxyde d'azote (5 % NO₂ dans l'hélium 99,995 % pureté, Alphagaz, Air Liquide) est plus ou moins dilué dans l'hélium (He, 99,9999 % pureté, Messer), selon la concentration désirée. Les pertes de NO₂ sur les parois de l'injecteur étant négligeables, la pression partielle en NO₂ dans le réacteur, avant d'atteindre l'échantillon, est considérée égale à la valeur fixée à l'aide des débitmètres massiques.

II.4.4 Réactivité des CAP particulières avec OH

L'étude de la réactivité avec OH est effectuée dans les mêmes conditions que précédemment. Cependant, contrairement à NO₂, les radicaux OH sont formés *in situ* en amont du réacteur. Afin de s'assurer de la présence des radicaux OH, ceux-ci sont détectés en sortie de réacteur par fluorescence induite par laser (LIF). Différentes sources de radicaux OH peuvent être utilisées comme la photolyse du nitrite de méthyle, la photolyse de l'ozone... Ici, le dispositif utilisé est basé sur la dissociation de H₂, suivie de la réaction (H + NO₂).

a. Production des radicaux OH

Dans cette étude, les radicaux OH sont produits par la réaction rapide entre un atome d'hydrogène et une molécule de NO₂ :



$$k_{298\text{ K}} = 1,38 \pm 0,11 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (Michael et al., 1979)}$$

L'atome d'hydrogène est produit par la dissociation d'une molécule de dihydrogène H₂ par une décharge micro-ondes d'une puissance de 80 W. Le dihydrogène, provenant ici par commodité d'une impureté dans la bouteille d'hélium (Alphagaz 1, Air liquide), passe dans un plasma généré par une cavité alimentée par un générateur micro-ondes émettant une onde de fréquence 2450 MHz, produisant ainsi de l'hydrogène atomique : H₂ → 2H.

b. Mise en évidence de la formation de H

Afin de vérifier la formation d'hydrogène atomique, des tests ont été effectués avec le pyrène, sans ajout de NO_2 . Ces tests ont mis en évidence la formation de dihydropyrène, par comparaison du spectre de masse obtenu (Cf. Figure II.13) avec celui de la base du NIST. Ceci met en évidence l'attaque de l'hydrogène atomique sur les doubles liaisons du pyrène, et donc la formation d'hydrogène atomique lors du passage de H_2 dilué dans He dans le plasma généré par la décharge micro-onde. Seul un dihydropyrène a été détecté comme produit, cependant, il est possible que d'autres produits plus hydrogénés soient formés, mais non détectés. En ajoutant du NO_2 en quantité suffisante (en large excès par rapport à H), aucune trace de dihydropyrène n'a pu être détectée, montrant que la réaction entre l'hydrogène atomique et NO_2 est totale.

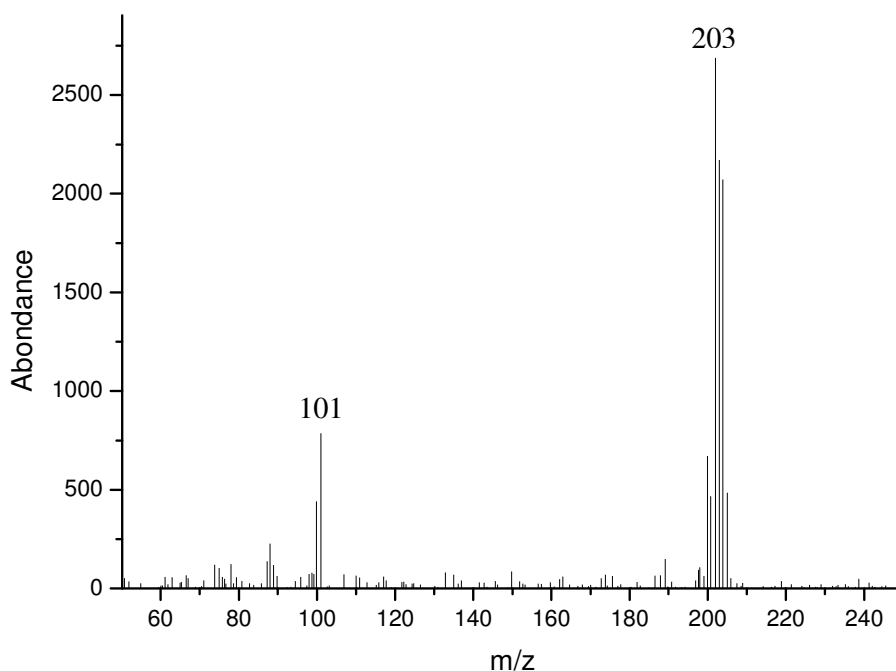


Figure II.13 : Spectre de masse obtenu pour le dihydropyrène, produit de la réaction entre le pyrène adsorbé sur des particules de silice et l'hydrogène atomique.

c. Détection des radicaux OH

Afin d'évaluer la formation des radicaux OH, ceux-ci sont détectés en sortie de réacteur. La méthode utilisée est la fluorescence induite par laser (FIL) car elle est très

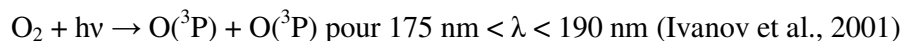
sélective. En effet, seule une molécule excitée dans un état spécifique est détectable. Cette technique est également très sensible, avec une limite de détection allant jusqu'à 10^8 molécules.cm⁻³ dans notre système (Ley, 1995). Le radical OH possède un rendement de fluorescence élevé et un spectre d'absorption bien identifié, ce qui permet son étude par FIL.

Les radicaux OH sont excités par un laser à colorants (Quantel TDL IV) pompé par la seconde harmonique d'un laser Néodyme:YAG (Quantel YG 481C). Les impulsions lumineuses émises par le laser ont une durée de vie de 10 ns et une longueur d'onde égale à 1064 nm, doublée à 532 nm par un cristal doubleur (KDP), afin d'être absorbées par le colorant. Ce dernier est un mélange de rhodamine 575 et de rhodamine 590, préparé par dissolution dans du méthanol afin d'obtenir les proportions adéquates permettant d'obtenir le maximum d'intensité à la longueur d'onde désirée (564 nm). Finalement, cette longueur d'onde est doublée par un cristal doubleur pour obtenir des impulsions de longueur d'onde égale à 282 nm correspondant à la transition désirée pour l'excitation de OH : $(A^2\Sigma^+, v' = 1) \leftarrow (X^2\Pi, v = 0)$. La fluorescence résultante correspond aux transitions $(A^2\Sigma^+, v' = 1) \rightarrow (X^2\Pi, v = 1)$ et $(A^2\Sigma^+, v' = 0) \rightarrow (X^2\Pi, v = 0)$, respectivement à 314 nm et 309 nm. Le rayonnement de fluorescence est ensuite collecté par un photomultiplicateur, placé perpendiculairement à l'axe du laser, après avoir été filtré par un filtre passe-bande (Oriel 5703, 310 ± 10 nm). Ce dernier permet ainsi de réduire le bruit de fond et d'augmenter la sélectivité, afin que seule la fluorescence provenant des transitions désirées soit transmise. Ces photons sont ensuite transformés en signal électrique amplifié par un photomultiplicateur, puis le signal résultant est visualisé à l'aide d'un oscilloscope numérique.

II.5 Réactivité des CAP particulaires avec O₃

II.5.1 Dispositif expérimental

Le montage expérimental (Cf. Figure II.14) utilisé pour l'étude des CAP particulaires a été mis en place au laboratoire par Emilie Perraudin, au cours de sa thèse (2004). Dans ce dispositif, l'ozone est créé en amont du réacteur, dans une cellule de photolyse ; celle-ci est constituée d'un tube de quartz suprasil (600 mm de long et 24 mm de diamètre), dans lequel circule un mélange gazeux constitué d'oxygène et d'azote, irradié à l'aide d'une lampe à mercure basse pression (NIQ 120/80, Heraeus SAS) placée parallèlement à la cellule. Les concentrations de ces gaz sont régulées par des contrôleurs de débit massique, régulièrement calibrés. L'absorption de l'énergie lumineuse vers 185 nm par les molécules d'O₂ provoque la photodissociation de celles-ci :



L'ozone est alors formé par la réaction de O(^3P) avec une molécule d'oxygène. Cette méthode de génération d'ozone présente l'avantage d'éviter la formation d'oxydes d'azote, contrairement aux méthodes commerciales formant souvent l'ozone par décharge électrique dans l'air.

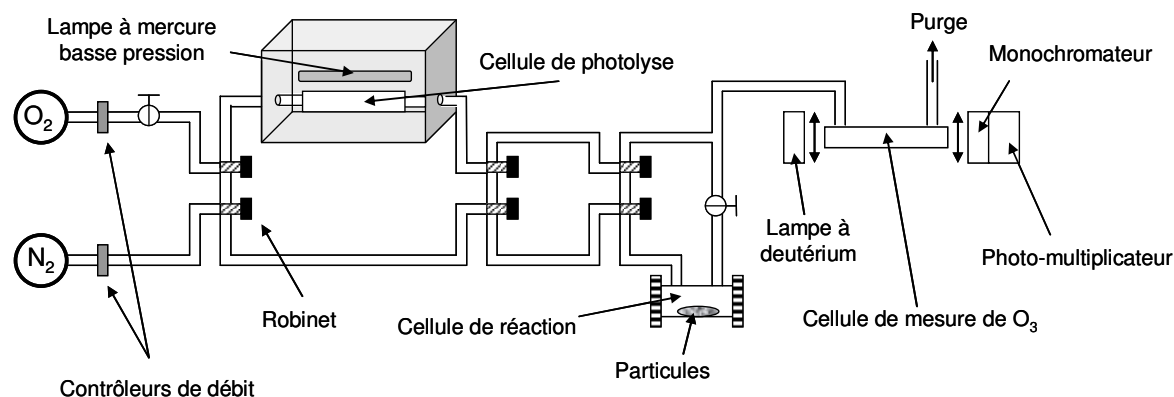


Figure II.14 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les réactions de l'ozone.

Suite à son passage dans le réacteur, le mélange O₂/O₃/N₂ est introduit dans une cellule de 415 mm de long, afin de mesurer la concentration d'ozone en ligne par absorption à 253,65 nm (correspondant à un maximum d'absorption de l'ozone), la section efficace de l'ozone utilisée étant égale à $1,150 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ (DeMore et al., 1994). Le dispositif permettant cette mesure est constitué d'une lampe à deutérium, de deux lentilles

convergentes, d'un monochromateur (calibré à l'aide d'une lampe à mercure basse pression) et d'un photomultiplicateur. Selon la proportion d'O₂ dans le mélange gazeux ($d_{\text{total}} = 3 \text{ L.min}^{-1}$) et la distance entre la cellule de photolyse et la lampe à mercure, la concentration en ozone peut varier entre 3×10^{13} et 5×10^{15} molécules.cm⁻³ (Cf. Figure II.15).

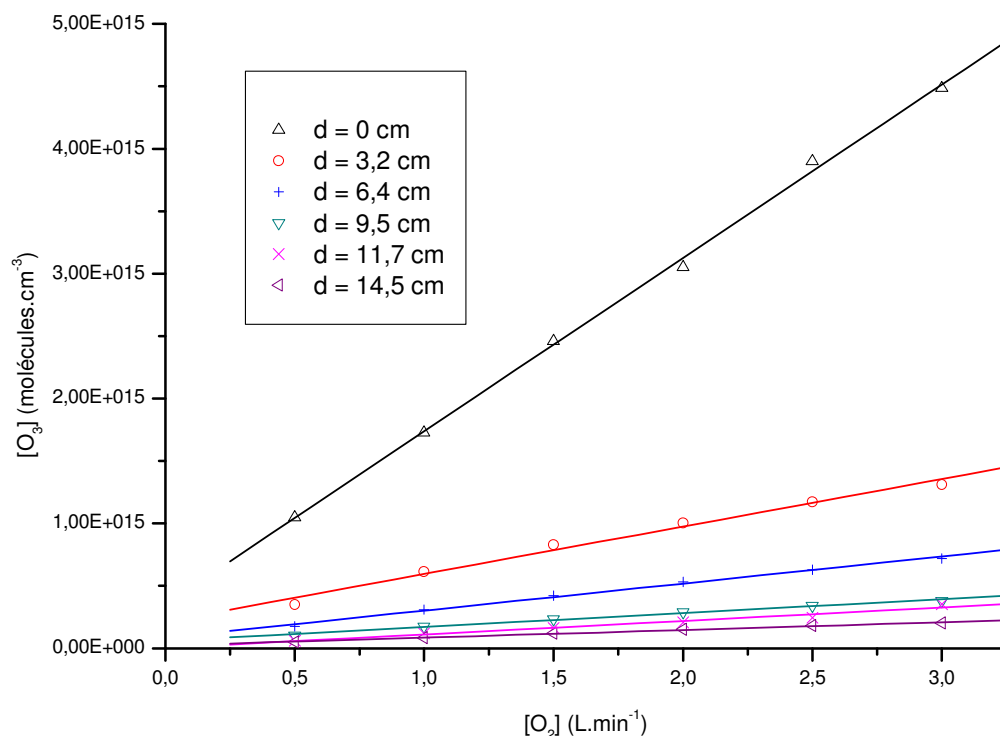


Figure II.15 : Concentration en ozone en fonction du débit d'O₂ et de la distance entre la cellule de photolyse et la lampe à Hg ($d_{\text{total}} = 3 \text{ L.min}^{-1}$).

Certaines réactions de O₃ étant trop rapides pour la concentration d'ozone la plus faible mesurable en utilisant ce dispositif avec une incertitude acceptable, il a parfois fallu augmenter la distance du chemin optique. Une simple cellule de mesure de 5 m de long et une lampe à xénon (avec un rayonnement plus puissant) ont ainsi permis de pouvoir travailler avec une concentration de 5×10^{12} molécules.cm⁻³ quand nécessaire.

II.5.2 Procédure expérimentale

Comme pour l'étude de la réactivité avec NO₂ et OH, environ 5 mg de particules enrobées sont déposés sur un filtre en fibre de verre. Avant l'introduction de ce filtre, le mélange O₂/O₃/N₂ circule dans le montage (sauf dans le réacteur) afin de mesurer la

concentration en ozone produite. Le filtre est ensuite placé dans le réacteur, puis le flux gazeux est introduit par l'ouverture progressive de vannes pour limiter les pertes possibles par entraînement. A la fin de la réaction, l'ozone est dévié et de l'azote est introduit dans le réacteur. Cette purge dure environ une minute afin de s'assurer qu'il ne reste plus d'ozone dans le réacteur. Le réacteur peut ainsi être démonté et le filtre récupéré pour être pesé. Comme pour le réacteur à écoulement, les pertes de particules sont généralement inférieures à l'incertitude de la balance ($\sim 2\%$).

Il est important de noter que les réactions ont lieu dans une totale obscurité, à pression atmosphérique et température ambiante ($T = (295 \pm 2) \text{ K}$), le flux gazeux étant fixé constant à $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ quelle que soit la concentration d'ozone utilisée.

II.6 Analyse des données cinétiques

II.6.1 Conditions de pseudo-premier ordre

Dans les conditions expérimentales utilisées lors de cette étude (quel que soit l'oxydant), les concentrations en oxydant sont toujours bien supérieures à celles des composés enrobés sur les particules, permettant ainsi de les considérer comme constantes.

➤ Ozone :

Au cours des réactions des CAP avec O_3 , la concentration d'ozone est mesurée en ligne et est maintenue constante (flux quasi-statique renouvelé) au cours du temps aux incertitudes près. Ceci permet de confirmer les conditions de pseudo-premier ordre au cours de la réaction des différents composés étudiés.

➤ NO_2 :

La concentration de NO_2 n'a pas été suivie en ligne dans notre système mais fixée par un débitmètre massique.

En ce qui concerne les possibles réactions secondaires de NO_2 , Emilie Perraudin a précédemment montré que dans nos conditions expérimentales, les réactions de NO_2 avec les particules de silice étaient considérées comme négligeables (Perraudin et al., 2005b). Ceci a également été observé dans ce travail en vérifiant la proportionnalité des constantes de vitesse de pseudo-premier ordre des réactions étudiées avec la concentration en NO_2 .

II.6.2 Constantes de vitesse de pseudo-premier ordre

Les points expérimentaux obtenus correspondent à la variation, en fonction du temps d'exposition, de la concentration particulaire en CAP après réactivité, normalisée par rapport à la concentration particulaire initiale. Ces courbes sont simulées par des fonctions exponentielles de premier ordre. Cependant, deux profils de décroissance sont observés, selon les particules utilisées pour la réactivité.

➤ *Particules de silice :*

Dans le cas des particules de silice, la dégradation de la totalité du composé étudié a été observée après une exposition suffisante à l'oxydant, montrant que la réaction est totale. Les points expérimentaux sont ainsi simulés par une courbe exponentielle du premier ordre (Equation 6), permettant d'obtenir la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (k^I) de la réaction :

$$[\text{CAP}](t) = [\text{CAP}]_0 \times \exp(-k^I \times t) \quad (\text{Equation 6})$$

➤ *Particules carbonées :*

En ce qui concerne les particules de graphite mais aussi les suies, la totalité des composés adsorbés n'est pas consommée par l'oxydant, conduisant ainsi à un « plateau », après un certain temps d'exposition à l'oxydant. Ceci montre qu'une partie des CAP n'est pas disponible pour la réaction avec l'oxydant. Afin de pouvoir obtenir une constante de pseudo-premier ordre décrivant la réactivité du CAP, il est introduit un facteur préexponentiel dans la loi de premier ordre représentant la concentration de CAP réellement disponible pour la réaction (correspondant à la différence entre la concentration initiale de CAP et celle du plateau observé) :

$$[\text{CAP}](t) = [\text{CAP}]_{\text{plateau}} + ([\text{CAP}]_0 - [\text{CAP}]_{\text{plateau}}) \times \exp(-k^I \times t) \quad (\text{Equation 7})$$

Dans les deux cas, les courbes de simulation des points expérimentaux ont été optimisées par des régressions non-linéaires des moindres carrés.

II.6.3 Élémentarité de la réaction

Afin de vérifier l'élémentarité des réactions étudiées et la qualité des mesures, plusieurs concentrations en oxydant (NO_2 et O_3) ont été utilisées pour étudier la réactivité. Pour chacune de ces concentrations, les points expérimentaux ont pu être simulés par des courbes exponentielles de premier-ordre, permettant ensuite de tracer les constantes de

pseudo-premier ordre en fonction de la concentration en oxydant. Pour toutes les réactions étudiées, ces points ont pu être simulés par une droite, montrant la proportionnalité entre les constantes de pseudo-premier ordre et la concentration en oxydant, dans la gamme de concentrations testées, attestant de l'éléментарité des réactions étudiées.

II.6.4 Constantes de vitesse du second ordre

Pour les réactions élémentaires en phase gazeuse, les constantes de vitesse de second ordre sont logiquement obtenues en divisant les constantes de pseudo-premier ordre par la concentration en oxydant. Pour les réactions hétérogènes, plusieurs approches différentes peuvent être utilisées pour calculer des constantes de second ordre. De leur côté, Pöschl et al. (2001) ont considéré que les réactions avaient lieu entre les composés et l'oxydant à l'état adsorbé, avec un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood. Ainsi, des constantes de réaction de surface de second ordre (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ont été calculées en divisant la constante de pseudo-premier ordre par la concentration en sites d'adsorption (exemple pour l'ozone à la surface des particules de suie). Dans ce travail, l'approche a été différente. En effet, comme il a été précisé précédemment, les constantes de pseudo-premier ordre des réactions étudiées sont proportionnelles à la concentration en oxydant en phase gazeuse, dans la gamme de concentration testée. Ceci suggère qu'il peut s'agir d'une réaction entre une molécule de composé adsorbé et une molécule d'oxydant en phase gazeuse. Le calcul des constantes de vitesse de second ordre (en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) peut ainsi être effectué en divisant les constantes de pseudo-premier ordre par la concentration en oxydant dans la phase gazeuse. Les constantes de second ordre obtenues sont ainsi homogènes à celles obtenues classiquement pour les réactions élémentaires en phase gazeuse. D'autres travaux ont calculé des constantes de vitesse de manière similaire pour des réactions hétérogènes (Wu et al., 1984; Kamens et al., 1988; Alebić-Juretić et al., 1990; Perraudin et al., 2005b; Perraudin et al., 2007).

II.6.5 Détermination des incertitudes

Les erreurs sur les pesées des étalons (internes et seringues) et des particules, de l'intégration manuelle des pics chromatographiques et les mesures par chromatographie de phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse sont considérés comme des erreurs statistiques. L'estimation totale des erreurs statistiques est obtenue par régression non-linéaire des moindres carrés des points expérimentaux, variant typiquement entre 5 et 10 % selon le composé étudié.

Les erreurs systématiques proviennent notamment de la concentration en oxydant, de la mesure de la pression (pour le réacteur à écoulement), des variations de température, mais également de l'étalonnage des débitmètres massiques. La prise en compte de ces erreurs permet d'évaluer l'incertitude sur les constantes de vitesse de second ordre. Ainsi, les incertitudes globales sont évaluées à environ 25 %.

II.7 Etude des produits d'oxydation

Pour cette étude, les mêmes protocoles expérimentaux que ceux décrits précédemment pour l'étude cinétique ont été utilisés, afin d'être dans les mêmes conditions. Afin de ne pas rajouter de composés pouvant éventuellement interférer avec les produits, aucun étalon de quantification n'a été ajouté pour l'identification des composés.

II.7.1 Identification des produits d'oxydation

a. Extraction des produits d'oxydation

Afin d'extraire les composés, plusieurs tests ont été effectués en changeant de solvant pour voir l'influence de celui-ci sur l'extraction. Ainsi, des extractions sous fluide pressurisé avec le dichlorométhane, le toluène, un mélange toluène-méthanol 50/50 (v/v) ainsi qu'un mélange dichlorométhane-méthanol 50/50 (v/v) ont été réalisés. Ces tests n'ont pas montré de différence qualitative significative lors de l'analyse des produits par chromatographie en phase gazeuse. Ainsi, le dichlorométhane a été retenu comme solvant d'extraction pour la suite de l'étude des produits d'oxydation (en utilisant la même méthode que lors de l'étude cinétique).

b. Analyse des produits d'oxydation

Les extraits dans le dichlorométhane sont ensuite reconcentrés dans environ 200 μ L de dichlorométhane, servant de solvant d'injection. Les échantillons sont analysés par CG-SM, en mode balayage d'ions. Ce mode permet la détection d'une gamme de rapport masse/charge allant dans ces travaux de 50 à 550 uma, permettant ainsi de reconstituer des spectres de masse, qui sont ensuite comparés aux spectres de masse d'une bibliothèque de spectres (NIST 98, HP Mass Spectral Libraries, 1998). Les temps de rétention des composés identifiés lors des analyses ont été comparés à ceux de composés étalons, lorsque ceux-ci étaient disponibles, afin de confirmer leur identification. De plus, l'utilisation de composés standards a permis de différencier les différents isomères, tels que les différents dinitropyènes. La

Figure II.16 montre les spectres de masse des produits d'oxydation obtenus lors de la réactivité du pyrène et du 1-nitropyrène adsorbés sur de la silice avec NO_2 :

- 1-nitropyrène comme produit du pyrène
- 1,3-, 1,6- et 1,8-dinitropyrènes comme produits du 1-nitropyrène

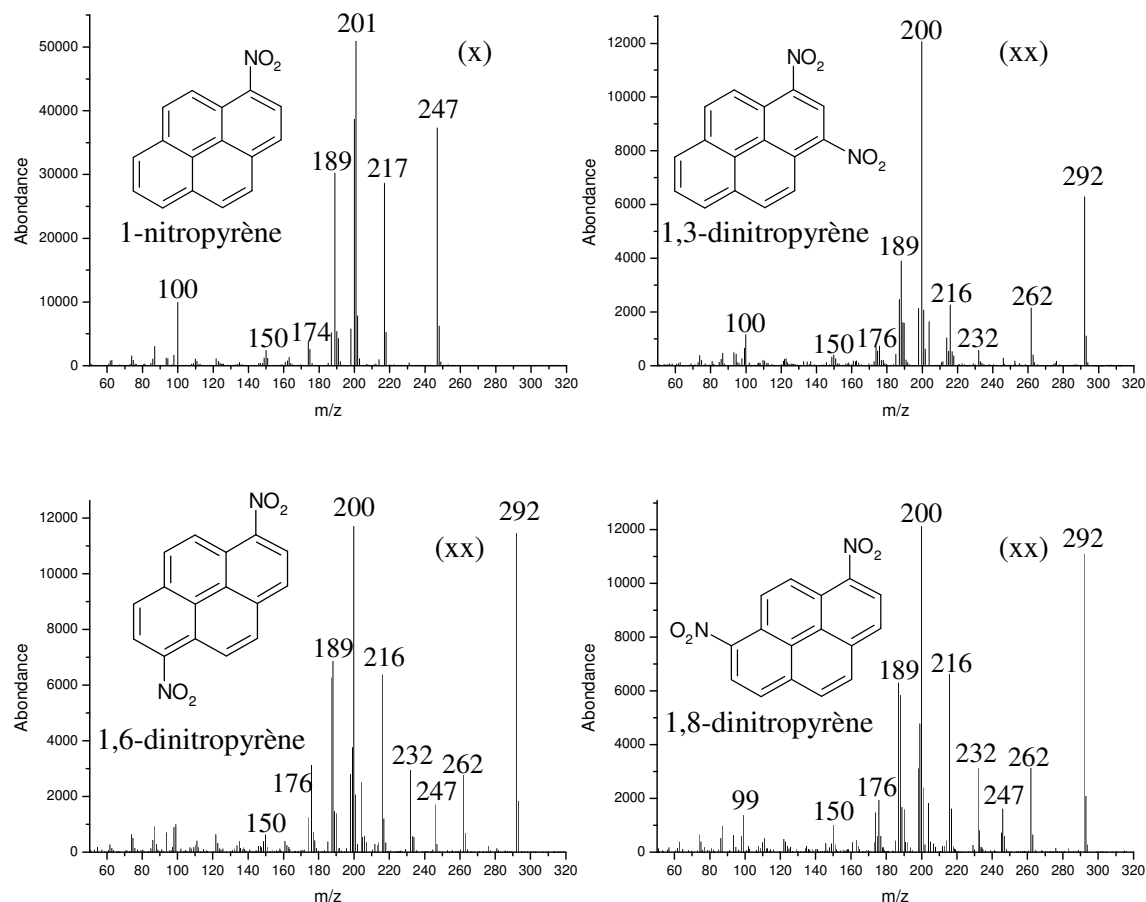


Figure II.16 : Spectres de masse des produits identifiés lors des réactions de NO_2 avec le pyrène (x) et le 1-nitropyrène (xx) adsorbés sur des particules de silice.

Cependant, la comparaison des spectres de masse n'a pas toujours été suffisante pour caractériser les produits d'oxydation, notamment ceux produits avec l'ozone. Certains de ces spectres ont tout de même pu être identifiés grâce aux fragmentations et à une comparaison avec ceux obtenus dans d'autres travaux. Par exemple, la 4-oxapyrène-5-one (Cf. Figure II.17) et le phénanthrène-4,5-dialdéhyde (Cf. Figure II.18) ont été identifiés comme produits d'oxydation de la réaction du pyrène adsorbé sur de la silice avec l'ozone par comparaison avec les spectres obtenus par Yao et al. (1998) et Wen et al. (2002).

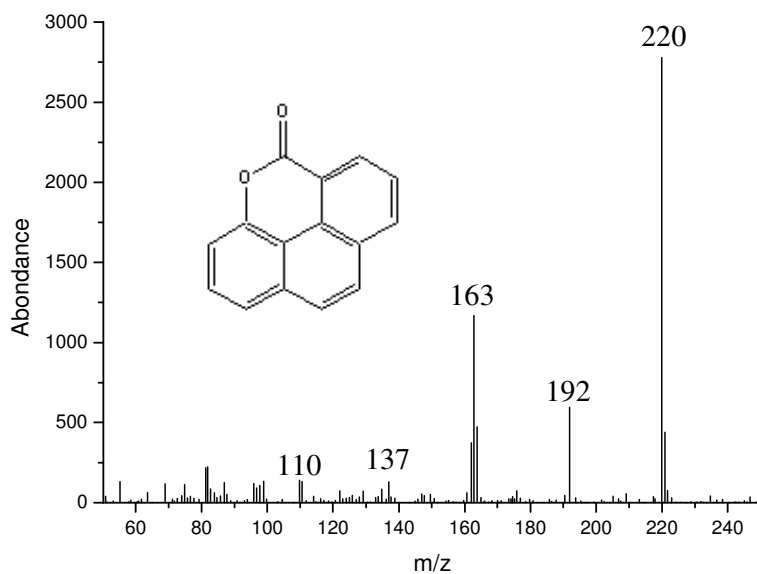


Figure II.17 : Spectre de la 4-oxapyrène-5-one, produit d'oxydation du pyrène adsorbé sur de la silice par l'ozone.

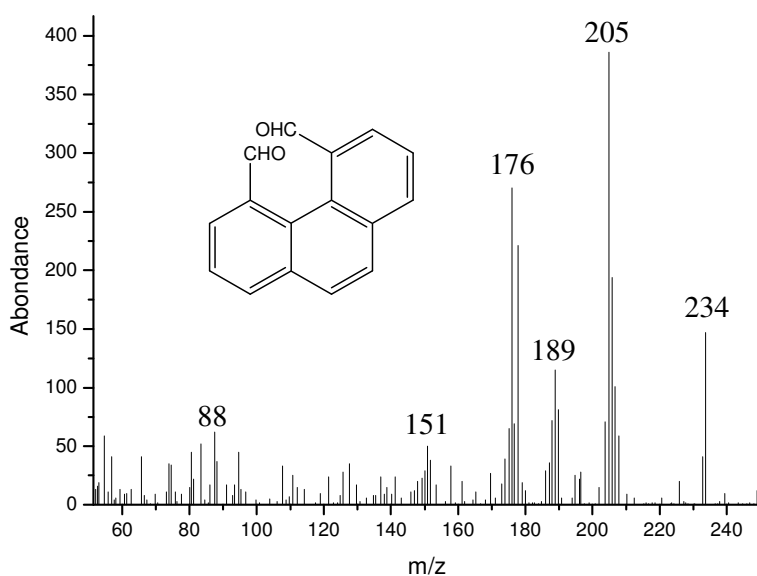


Figure II.18 : Spectre du phénanthrène-4,5-dialdéhyde, produit d'oxydation du pyrène adsorbé sur de la silice par l'ozone.

Certains composés, comme celui présenté sur la Figure II.19, n'ont pas pu être identifiés, l'ion moléculaire de ce composé n'ayant pu être déterminé. Cependant, les ions fragments de rapports $m/z = 176$ et 151 montrent tout de même que ce composé a une structure phénanthrénique, confirmant qu'il peut être formé lors de l'oxydation du pyrène par l'ozone.

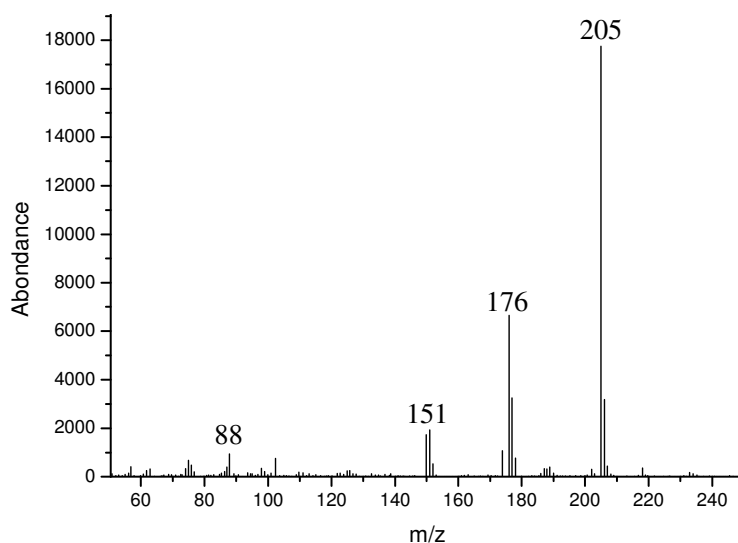


Figure II.19 : Spectre d'un produit d'oxydation du pyrène avec l'ozone non identifié.

c. Dérivation

Afin de mieux détecter les composés possédant des groupements hydroxyles, certains échantillons ont été dérivés avec du BSTFA (Cf. Partie II.3). La Figure II.20 montre un produit d'oxydation du pyrène qui a un spectre très proche de ceux obtenu par Yao et al. (1998) pour $m/z = 222$, identifiés comme étant l'acide 4-phénanthrénique ou le 4-hydroxyphénanthrène-5-carboxaldéhyde.

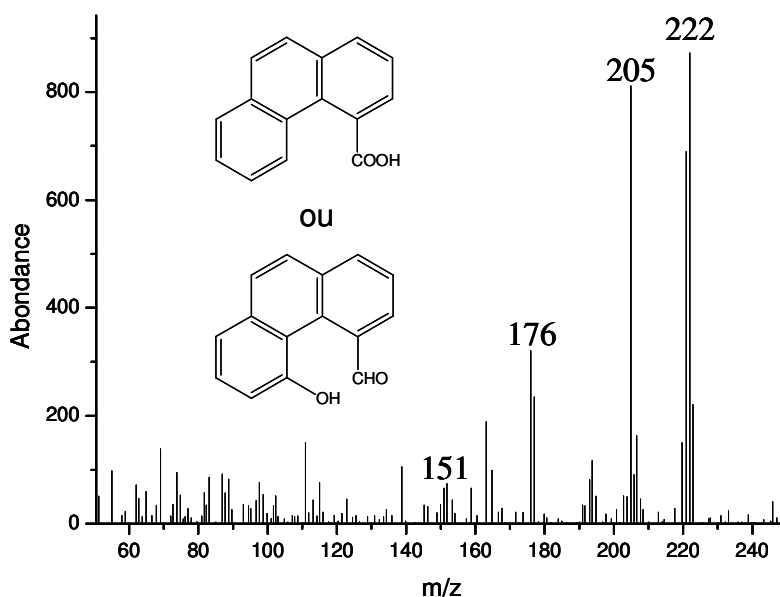


Figure II.20 : Spectre de masse d'un produit d'oxydation du pyrène avec l'ozone ($m/z = 222$) (non dérivé).

La dérivation de l'échantillon contenant le composé d'ion moléculaire $m/z = 222$ a permis de confirmer la présence d'un groupement hydroxyle sur ce composé (Cf. Figure II.21). Cependant, il est tout de même difficile de conclure quant à la nature du composé, même si le spectre de masse obtenu semble plus proche de celui du 4-hydroxyphénanthrène-5-carboxaldéhyde.

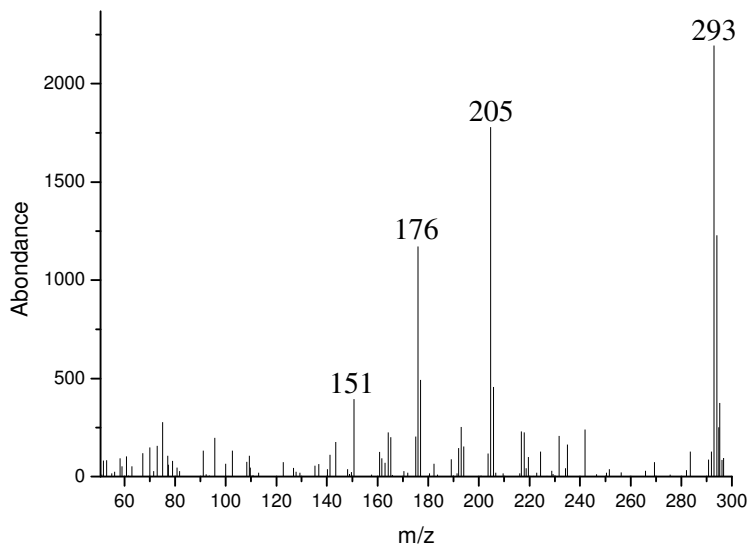


Figure II.21 : Spectre de masse du produit d'oxydation ($m/z = 222$) dérivé par du BSTFA.

II.7.2 Quantification des produits d'oxydation

Après identification, certains produits d'oxydation ont pu être quantifiés, lorsque le composé étalon était disponible. Ainsi, les produits d'oxydation du pyrène et du 1-nitropyrène avec NO_2 , respectivement le 1-nitropyrène et trois dinitropyrènes, ont pu être quantifiés par un étalonnage interne avec le 1-nitropyrène d_9 , introduit avant extraction. Comme il a été vu précédemment (Cf. Partie II.3), l'extraction par fluide pressurisé du 1-nitropyrène d_9 avec le dichlorométhane a montré un taux de récupération de l'ordre de 100 %, pour l'extraction du 1-nitropyrène des particules de silice. De plus, la balance carbonée entre le composé de départ et les produits d'oxydation est d'environ 100 %, que ce soit pour (pyrène + NO_2) ou (1-nitropyrène + NO_2), ce qui confirme l'efficacité de l'extraction de ces 4 nitro-HAP (Cf. Article n°1).

Ces produits ont ensuite été analysés par CG-SM (Cf. Figure II.22), avec la même méthode que celle utilisée précédemment (Cf. Partie II.3).

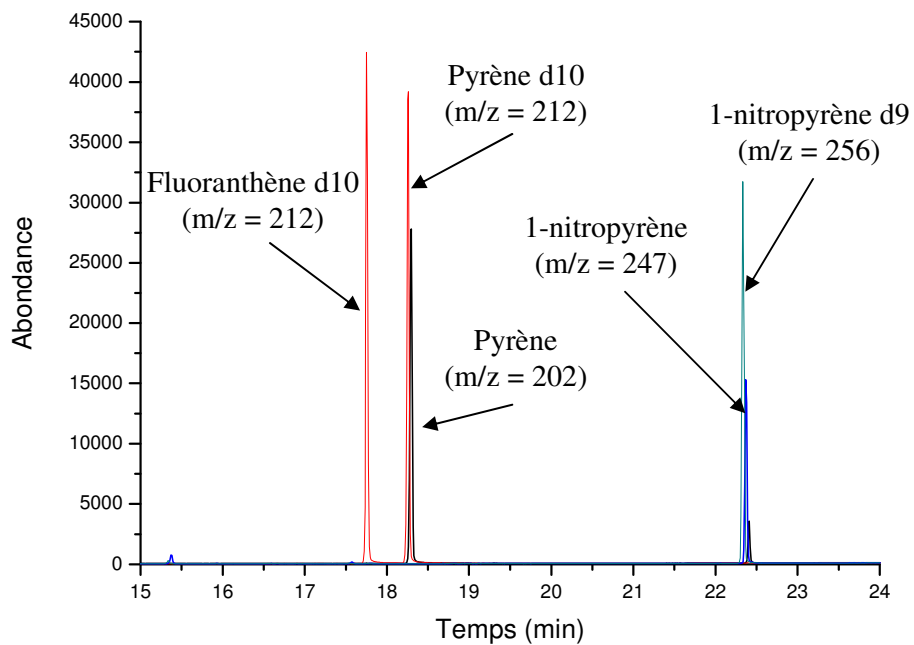


Figure II.22 : Exemple de chromatogramme obtenu après 7 min de réactivité du pyrène adsorbé sur de la silice avec le dioxyde d'azote ($[\text{NO}_2] = .3 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³).

Les produits d'oxydation formés lors de la réactivité hétérogène avec l'ozone sont des composés assez difficilement identifiables. Du fait de l'absence de composés étalons disponibles, leur quantification n'a pas pu être effectuée.

CHAPITRE III

ARTICLES

*Réactivité hétérogène du pyrène et du 1-nitropyrène avec NO₂ :
Cinétique, produits d'oxydation et mécanisme*

*Heterogeneous reactivity of pyrene and 1-nitropyrene with NO₂:
Kinetics, product yields and mechanism*

Killian MIET, Hélène BUDZINSKI, Eric VILLENAVE

Article accepté à Atmospheric Environment

Résumé

La réactivité hétérogène du dioxyde d'azote a été étudiée avec le pyrène et le 1-nitropyrene (1NP) adsorbés sur des particules de silice dans un réacteur à écoulement, en l'absence de lumière. Les réactifs et les produits ont été extraits des particules par fluide pressurisé, tandis que les concentrations ont été mesurées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM). Les constantes de pseudo-premier ordre ont été obtenues à partir de la courbe de décroissance expérimentale des concentrations particulières en fonction du temps d'exposition. Les expériences ont été réalisées pour trois concentrations de NO₂. Ainsi, en considérant la concentration en oxydant, les constantes de second ordre suivantes ont été obtenues à température ambiante : $k(\text{NO}_2 + \text{Pyrene}) = (9,3 \pm 2,3) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k(\text{NO}_2 + \text{1NP}) = (6,2 \pm 1,5) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, montrant que la réactivité du 1NP était 15 fois plus lente que celle du pyrène. Le 1NP a été identifié comme le seul produit d'oxydation du pyrène avec NO₂ alors que trois dinitropyrenes ont été identifiés dans le cas de l'oxydation du 1NP. La quantification de ces produits a permis de montrer que la cinétique de leur formation était égale à celle de la dégradation des composés parents, aux incertitudes près, confirmant la validité des mesures cinétiques.

Abstract

The heterogeneous reactivity of nitrogen dioxide with pyrene and 1-nitropyrene (1NP) adsorbed on silica particles has been investigated using a fast flow tube in the absence of light. Reactants and products were extracted from particles using pressurised fluid extraction (PFE) and concentration measurements were performed using gas chromatography / mass spectrometry (GC/MS). The pseudo-first order rate constants were obtained from the fit of the experimental decay of particulate polycyclic compound concentrations versus reaction time. Experiments were performed at three different NO₂ concentrations and second order rate constants were calculated considering the oxidant concentration. The following rate constant values were obtained at room temperature: $k(\text{NO}_2 + \text{Pyrene}) = (9.3 \pm 2.3) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k(\text{NO}_2 + \text{1NP}) = (6.2 \pm 1.5) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, showing that the reactivity of 1NP was slower by a factor of 15 than that of pyrene. 1NP was identified as the only NO₂-initiated oxidation product of pyrene and all the three dinitropyrenes were identified

in the case of the INP reaction. The product quantification allowed to show that the kinetics of oxidation product formation was equal to that measured for parent compounds degradation, within uncertainties, confirming the validity of the reaction kinetics measurements.

1. Introduction

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and their derivatives are organic compounds that are widely distributed in the environment. These compounds are mainly emitted into the atmosphere as by-products of organic matter and fossil fuel incomplete combustion such as domestic heating (Lee et al., 2005), automobile fuel combustion (Marr et al., 1999), wood burning (Kleeman et al., 2008) and other industrial processes (Yang et al., 1998). Most of atmospheric PAHs have an anthropogenic origin. Once emitted in the atmosphere, PAHs are present both in gaseous form and adsorbed onto particles, depending on the volatility of the PAH species. Low molecular weight compounds exist mainly in the gas phase, whereas PAHs bearing five fused rings or more are predominantly adsorbed onto particulate matter (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986; Odabasi et al., 1999). PAHs are primarily associated with particles < 5 μ m in size (Pierce et al., 1975).

The main concern of PAHs is that some of them are reported to have carcinogenic (IARC, 2008) and mutagenic properties (Atkinson and Arey, 1994; Durant et al., 1998; Hakura et al., 2005). Once emitted into the atmosphere, PAHs may be submitted to photodegradation and/or chemical oxidation by the reactions with O₃, OH or NO_x. These reactions have been extensively investigated to simulate the atmospheric fate of PAHs, using various experimental techniques, allowing to determine, mostly in the gas-phase, reaction rate constants and oxidation products (Arey et al., 1986; Zielinska et al., 1986; Atkinson et al., 1990; Bunce and Zhu, 1994; Atkinson and Arey, 2007). The heterogeneous reactions between atmospheric oxidants and organic compounds adsorbed onto solid surfaces have attracted considerable interest in atmospheric chemistry during the last past years (Bertram et al., 2001; Pöschl et al., 2001; Estève et al., 2003; Perraudin et al., 2005; Gross and Bertram, 2008). All these studies showed the formation of many oxidation products (nitro-PAHs, oxy-PAHs, etc.), which are detected in environmental samples (Wilson et al., 1995; Allen et al., 1997; Albinet et al., 2006) and are often more toxic than parent compounds (Durant et al., 1996). Among such compounds, nitro-PAHs form a widely studied group because of their atmospheric relevance both in the gas- (until three rings) and particulate-phases (Dimashki et al., 2000;

Cecinato, 2003; Albinet et al., 2006), and of their potential high carcinogenicity (IARC, 1989; Collins et al., 1998) and mutagenicity (Atkinson and Arey, 1994; Durant et al., 1996; Purohit and Basu, 2000). Moreover, an important portion of direct-acting mutagenicity of diesel and air particles is mainly associated with nitro-PAHs (Salmeen et al., 1984; Kameda et al., 2004; Umbuzeiro et al., 2008).

There is an obvious lack of information concerning the fate of nitro-PAHs in the atmosphere. Are the compounds always formed in the gas-phase by i) reaction of NO_3 , ii) possibly by NO_2 , HNO_3 or N_2O_5 , iii) OH-initiated oxidation followed by NO_2 addition, iv) directly during combustion processes, nitrogen oxides being generated simultaneously with PAHs during pyrolysis (Arey et al., 1986; Atkinson and Arey, 2007) or by heterogeneous processes involving NO_x radicals (Grosjean et al., 1983a and 1983b, Perraudin et al., 2005)?

In order to document this question, we have studied the heterogeneous reactions of NO_2 with pyrene and 1-nitropyrene. Particularly, this study focused on the kinetics of their reactions using a fast flow-tube adapted to gas/solid reaction experiments. This approach is complementary to other kinetic investigations of PAH oxidation that have most often been carried out in indoor smog chambers, where kinetic data and final products could not be easily analysed for a single atmospheric oxidant. A particular attention was placed on 1-nitropyrene (1NP) and dinitropyrenes (diNP) as they have been detected in the organic fraction of aerosols in the atmosphere (Hayakawa et al., 1995; Albinet et al., 2007).

The heterogeneous reactivity of NO_2 was studied with PAHs adsorbed on silica particles, silicon being one of the most frequent elements in inorganic particles with aluminium and calcium (Harrison and Yin, 2000; Rodriguez et al., 2008). Because of the complexity of natural mineral aerosol, silica particles have already been used as an inorganic model in many previous experimental studies (Wu et al., 1984; Behymer and Hites, 1985; Alebic-Juretic et al., 1990; Barbas et al., 1996; Wang, 1999; Perraudin et al., 2005 and 2007).

2. Experimental

All the different stages of the experiments have already been described in details in a previous work from our group (Perraudin et al., 2005) and only significant parts and changes are presented below.

2.1. Particles

Silica particles IT70-5 were supplied by Interchim. According to their certificate of analysis, the silica particles have an average particle diameter of 5 μm and an average pore diameter of 70 \AA . Their specific surface area is about 500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. The diameter of these particles is situated in the coarse particle mode. These particles have well-defined properties already detailed in a previous work by Perraudin et al. (2005).

Particles were treated before kinetic experiments. They were first cleaned by three successive extractions using ultrasonication in dichloromethane, in order to eliminate all undesirable compounds possibly present on the surface. Then, the extract of cleaned particles was analysed by gas chromatography / mass spectrometry (GC/MS) and no difference was found between this extract and the corresponding blank without particles.

2.2. Chemicals

The chemicals used in this work were as follows: pyrene ($\geq 99\%$, Fluka), 1-nitropyrene (99%, Aldrich), fluoranthene d10 (99.2%, MSD isotopes), pyrene d10 (98%, MSD isotopes), 1-nitropyrene d9 ($> 99\%$, CDN Isotopes), 1,3-dinitropyrene (99%, Aldrich), 1,6-dinitropyrene ($100 \pm 0.5\%$, Accustandard) and 1,8-dinitropyrene (98%, Aldrich). Analytical grade solvents were dichloromethane (Acros Organics, for residue and pesticides analysis) and isooctane (Scharlau, HPLC Grade).

Standard solutions were prepared by dissolving standard crystals of pyrene or 1-nitropyrene in isooctane or in dichloromethane for dinitropyrenes. Both standard and solvent quantities were measured by gravimetry. Typical range of concentrations were 0.1-8 $\mu\text{g/mL}$. These solutions were kept at -20°C and in complete darkness.

For experimental reactivity, a mixture of free nitric acid-nitrogen dioxide and helium (5% NO_2 in Helium 99.995% purity, Alphagaz) was used as reactant, diluted in helium (99.9999% purity, Alphagaz).

2.3. Sample preparation and conservation

Pyrene and 1-nitropyrene were individually coated on silica particles via liquid-solid adsorption. Silica particles were first introduced in a solution containing pyrene (or 1-

nitropyrene). Dichloromethane was then slowly evaporated by low heating ($T = 35^{\circ}\text{C}$) at atmospheric pressure, using a rotary evaporator. The pyrene (or INP) concentrations coated on particles were about $500 \mu\text{g g}^{-1}$. Coated particles were finally stored at room temperature in amber glass flask to avoid any photodegradation.

2.4. Analytical procedure

2.4.1. Extraction

The PAHs and their by-products were extracted using pressurized fluid extraction (ASE 200, Dionex). The extraction cells used for this study had a volume of 11 mL. Dichloromethane was used as the extraction solvent. Temperature is the most important parameter used in the ASE extraction. As the temperature is increased, the viscosity of the solvent is reduced, thereby increasing its ability to wet the matrix and solubilise the target analytes. Past studies of PAH extraction (Perraudin et al., 2005) showed that the following parameters led to a complete extraction of the analytes adsorbed onto silica particles: pressure = 100 bars and temperature = 100°C . Such parameters were used with a heat-up time of 5 min. Two cycles of extraction were performed during 8 min in static mode. The purge time was of 60 s. After extraction, the extracts were evaporated in the ASE extract-collecting vials and changed to isooctane using a vacuum evaporation system (Rapidvap, Labconco), which uses vortex motion, vacuum and heat (70%, 900 mbars and 50°C during 20 min).

2.4.2. GC/MS analysis

Analyses were performed using an HP model series 6890 Gas Chromatograph equipped with a split/splitless injector. It was coupled to an HP model 5973 mass selective detector (quadrupole) (Agilent Technologies). A HP-5MS capillary column was used ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm ID} \times 0.25 \mu\text{m}$ film thickness, Hewlett Packard). One-microliter aliquots were introduced into the GC via an autoinjector. The split/splitless injector was programmed as follows: purge delay for 60 s, purge flow at 60 mL min^{-1} , 25 psi pulse during 60 s and temperature at 270°C . The temperature program was 70°C during 2 min up to 300°C at a rate of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and held at 300°C during 5 min. The carrier gas was helium (He 99.9999+% purity, Linde Gas) at a constant flow rate of 1 mL min^{-1} . The interface temperature was kept at 280°C during analysis. The mass spectrometer was operating under electron impact ionisation (70 eV) and mass detection was carried out in selected ion monitoring (SIM) mode

(dwell time = 100 ms, number of cycles per second = 1.16 and electron multiplier voltage = 2400 ± 50 V). For the product identification, mass detection was performed in the scan mode (mass/charge ratio ranging from 50 to 550 and number of scans per second = 1.53).

2.4.3. Quantification method

Pyrene, 1-nitropyrene and di-nitropyrenes concentrations were quantified using respectively fluoranthene d10 and 1-nitropyrene d9, as internal standards. These internal standards were themselves quantified by a “syringe standard” (pyrene d10) introduced at the end of the analytical procedure. Each internal standard was introduced at the beginning of the procedure and the quantity added to the particles was controlled by gravimetry.

Quantifications were performed using a calibration solution, prepared with non-deuterated PAH standard solutions, internal standard solutions and syringe standard solution. This solution was injected before each analysis sequence and about every ten samples in order to calculate the PAH response factors with respect to the corresponding internal standards as well as the internal standard response factors with respect to the syringe standard. The injections were only carried out if the conditions required for the analysis were fulfilled, the calibration solution being also used to check and monitor the conditions of the chromatographic and detection systems.

All the quantification procedure was performed before and after each series of experiments.

2.5. Experimental oxidation set-up

The experimental set-up has already been described in detail elsewhere (Estève et al., 2002 and 2003). Briefly, reactions take place in a fast-flow-tube using a movable injector (1 cm inside diameter, 60 cm long quartz tube) sliding in the main reactor (2.4 cm inside diameter/48 cm long Pyrex tube). Nitrogen dioxide, introduced through the movable injector, was diluted at the required concentration in Helium using FC260 and FC2900 mass flow controllers (Mykrolis). The volumetric flow rate inside the reactor was 1 L min^{-1} . The reactor pressure was regulated by a two-stage primary pump (Alcatel T2060) and monitored with two capacitance gauges: Edwards Barocel 600 (0-10 Torr) and MKS Baratron (0-1000 Torr).

Experiments were performed at 295 K in a total darkness to avoid any photodegradation and only account for the NO₂ reactions. Total pressure was held at (1.8 ± 0.1) Torr during reactions. NO₂ concentrations ranged between 7.5 × 10¹² to 3.0 × 10¹³ molecule cm⁻³ for pyrene experiments, and from 1.0 × 10¹⁴ to 3.0 × 10¹⁴ molecule cm⁻³ for those of 1NP.

About 5 mg of particles were placed using a sieve (45 mm diameter, 100 μm, Sigma-Aldrich) on a glass fibre filter (QF/F 47 mm diameter, Whatman) previously cleaned by ultrasonication in dichloromethane and heated at 723 K. Silica particles were weighted before and after reaction with a calibrated balance (TR-64, Denver Instrument Company), which mass precision was ± 0.1 mg (about 2% of the sample mass). The filter was placed and kept inside the main reactor during different reaction times (typically between 15 s and 4000 s), depending on the NO₂ reaction rate.

2.6. Pseudo-first order conditions

In the reactor, considering NO₂ loss on walls negligible, NO₂ partial pressure was assumed to be equal to the value set by the mass flow controllers. After reaching the sample, NO₂ could be lost on silica surfaces, either glass fibre filter or particle, or on water adsorbed on silica. However, Perraudin et al. (2005) showed that NO₂ loss on surfaces was negligible under our experimental conditions compared to the amount of NO₂ available for the reactions.

Secondary reactions implying oxidation products were first considered as negligible and were finally verified a posteriori. Indeed, experimental data points were fitted using first-order exponential functions both for pyrene and 1NP. Similarly, experimental data points relative to the oxidation product formation were fitted using first-order exponential growths, showing that decays corresponding to pyrene (or 1NP) reaction with NO₂ and growths describing the formation of oxidation products present the same global reaction rate constant value (within uncertainties).

Finally, in order to verify the elementary nature of the reaction, experiments were performed for three different NO₂ concentrations. The pseudo-first order rate constants derived from the three experimental data sets were proportional to NO₂ concentration demonstrating that the reaction of pyrene (or 1NP) with NO₂ was the predominant reaction and the limiting step.

2.7. Data analysis

In this work, experimental data obtained for three different NO₂ concentrations were presented on a single graph by recalculating the reaction times. All data points corresponding to normalised pyrene (or INP) concentration versus time were first fitted by first-order exponential functions using nonlinear least-squares fitting allowing to obtain pseudo-first order rate constant values.

For gas-phase reactions, second order rate constants are often determined by dividing pseudo-first order rate constants by the reactant concentration. In most heterogeneous reactivity studies (Grassian, 2002; Gross and Bertram, 2008), uptake coefficients are usually extracted from kinetic measurements, considering the fate of the oxidant vs. reaction time. In this study, PAH concentration decays are presented as a function of time. Pseudo-first order rate constants being proportional to gaseous nitrogen dioxide concentration, second order rate constants, homogeneous to those measured in the gas-phase, were calculated considering the nitrogen dioxide concentrations.

2.8. Uncertainties on reaction rate constants

Errors on internal and syringe standards weighting, on silica particles weighting, on chromatographic peak integration and on GC/MS measurements were considered as random errors. Total random error was estimated by the standard deviation on the exponential coefficients obtained from the nonlinear least square fit of the experimental points, and was varying between 5% and 10%, depending on the compound. Systematic errors (NO₂ concentration, pressure, temperature, and calibration of mass flow controllers) were also taken into account. Finally, global uncertainties (random + systematic) on the second order rate constant values were evaluated to be about 25%.

3. Results and discussion

3.1. Analytical procedure validation

A particular attention was focused on ensuring that the extraction efficiencies for the reactants were well characterized. A series of internal standard recovery experiments was

performed in this regard. Recovery yields for fluoranthene d10 and 1-nitropyrene d9 revealed efficiencies of $(96 \pm 2)\%$ ($N = 60$) and $(100 \pm 8)\%$ ($N = 50$) respectively.

3.2. NO_2 reaction kinetics

3.2.1. Desorption study

Prior to the study of pyrene (and 1NP) oxidation with NO_2 , experiments were performed in the same conditions as those used for the oxidation reactions (total darkness, He flow = 1 L min^{-1}) but without NO_2 , in order to verify that no compound desorption was occurring during the reaction time. It allowed to be sure that compound decays were only due to the reactions with NO_2 . Pyrene and 1NP concentrations measured in these conditions were not significantly different (yields: $(101 \pm 4)\%$ and $(100 \pm 2)\%$ respectively) from those obtained when particles were directly extracted and analysed, without being introduced in the reactor, as presented respectively in Figs. 1a and 1b, for several periods of time, representative to further exposure times to oxidant. Desorptions of pyrene and 1NP from silica particles were therefore considered to be negligible under our experimental conditions.

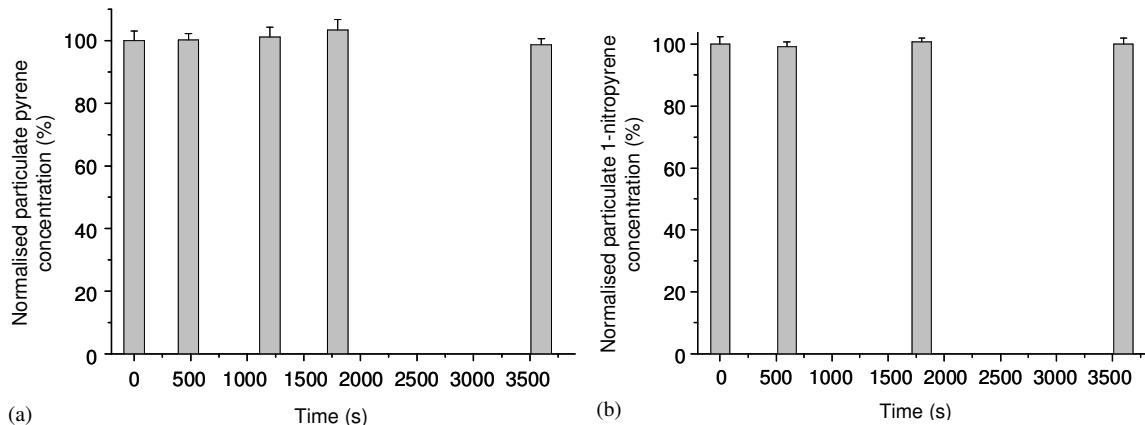


Fig. 1. (a) Variation of the normalised particulate pyrene concentration by desorption from silica particles in helium flow, as a function of time ($n = 3$, error bars represent 1 standard deviation). (b) Variation of the normalised particulate 1-nitropyrene concentration by desorption from silica particles in helium flow as a function of time ($n = 3$, error bars represent 1 standard deviation).

3.2.2. Silica-bound-pyrene and -1-nitropyrene reactions with NO₂

The kinetics of the heterogeneous reaction between NO₂ and pyrene (or 1NP) adsorbed on silica particles were investigated by monitoring normalised concentrations of pyrene (or 1NP) decay as a function of NO₂ exposure time. A complete degradation was observed after a sufficient exposure time to NO₂ (no more parent compound was detected), meaning that the reaction between NO₂ and the studied compound was complete. Experimental data points, presented in Figs. 2 and 3, for a single concentration of NO₂, were fitted by a simple first order exponential function.

The kinetics of pyrene and 1NP reactions were also investigated as a function of NO₂ concentration. As already mentioned, both reactions were performed for three different NO₂ concentrations. In Fig. 4 are presented pseudo-first order rate constant values as a function of NO₂ concentration, both fitted by a straight line. It was clearly verified that the reactivity of both pyrene and 1NP was proportional to NO₂ concentration, demonstrating the elementary nature of the reactions. According to line slopes, second order rate constants were determined for the reactions of NO₂ to be $(9.3 \pm 2.3) \times 10^{-17}$ and $(6.2 \pm 1.5) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively with pyrene and 1NP, at room temperature. It can be noted that the 1NP reactivity is much slower with NO₂ (by a factor of 15) than that of pyrene.

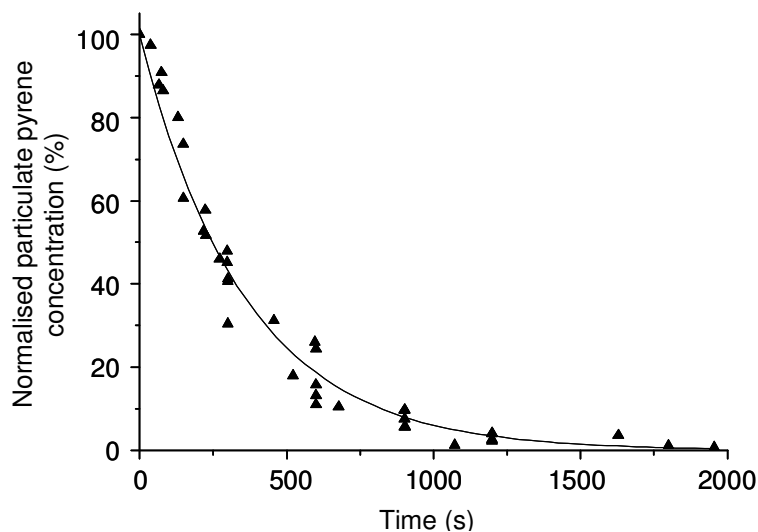


Fig. 2. Normalised particulate pyrene concentration as a function of nitrogen dioxide exposure time. This figure presents all the experimental points for a NO₂ concentration of $3.0 \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$.

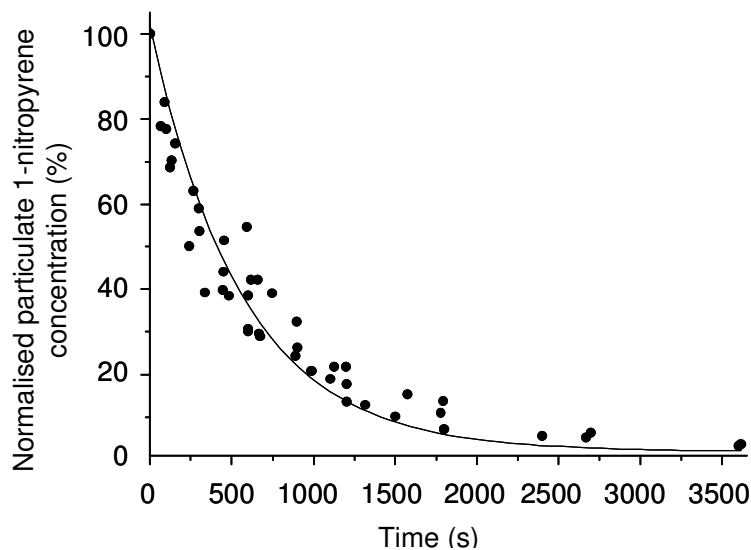


Fig. 3. Normalised particulate 1-nitropyrene concentration as a function of nitrogen dioxide exposure time. This figure presents all the experimental points for a NO_2 concentration of 2.7×10^{14} molecule cm^{-3} .

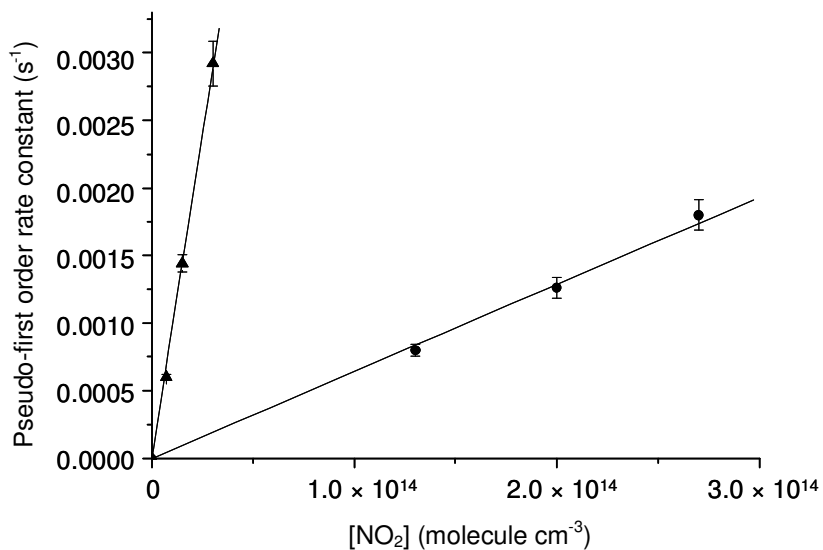


Fig. 4. Pseudo-first order rate constants for NO_2 reactions with particulate pyrene (black triangle) and 1-nitropyrene (black circle) as a function of NO_2 concentration. Error bars represent 2 standard deviations on the exponential coefficient obtained from the nonlinear least square fit of the experimental points.

3.3. Oxidation product study

3.3.1. Oxidation product identification

The oxidation products were investigated for the reactions of gaseous NO₂ with pyrene and 1NP adsorbed on silica particles. The analyses of oxidation products were performed by GC/MS in the scan mode. The reaction of NO₂ with pyrene led to the formation of only one oxidation product (1NP), whereas that of 1NP showed the formation of three distinct compounds (3 dinitropyrenes). The four mass spectra were compared to those from the NIST library mass spectra (NIST 98, HP Mass Spectral Libraries, 1998) to allow structure identification. Product retention times were also compared with those of standard compounds for further confirmation. The four compounds were: 1NP from (pyrene + NO₂) reaction, and 1,3-diNP, 1,6-diNP and 1,8-diNP as products of (1NP + NO₂) reaction. Detection limits for 1NP and di-NPs were 80 pg injected on the column. When considering particles, the detection limits (including sample preparation steps) were 5 ng mg⁻¹ of particles.

1NP is the only product formed by NO₂ reaction with pyrene adsorbed to silica particles, probably due to the favourable position 1, which is more electrophilic and also because positions 1, 3, 6 and 8 are equivalents. Note that if positions 4, 5, 9 and 10 are also equivalent and present similar electronic densities to that of position 1 in the gas phase, semi-empirical calculations (AM1) (without optimizing the geometry) clearly show that it is indeed no more true when considering pyrene in its solid crystalline phase, confirming that position 1 is the most favorable.

Concerning the reactivity of 1NP with NO₂, the identified diNPs correspond to the three diNP that can be formed according to the electrophilic nitration.

Some complementary reactions, concerning the (pyrene + NO₂) system, were performed at longer exposure times than those allowing the total degradation of pyrene to observe the further formation of diNP from (1NP + NO₂) reaction. Note that in such case, it was confirmed that the formation of diNP was observed only when no more pyrene could be detected.

The oxidation products identified in this study have already been detected in diesel extracts (Bezabeh et al., 2003). Indeed, 1NP may be produced by direct nitration contrary to 2-nitropyrene (2NP) which has also been detected as a secondary product in the atmosphere

(Pitts et al., 1985; Ramdahl et al., 1986). The observation of the formation of 1NP, as the only product formed from the (pyrene + NO₂) reaction, is consistent with those reported in other previous studies, performed under very different experimental conditions (Ramdahl et al., 1984; Wang et al., 1999; Hasegawa et al., 2004). For instance, Ramdahl et al. (1984) have shown using a fluidized bed reaction system that 1NP was formed during the reaction of NO₂ with pyrene adsorbed on silica particles, but with a total yield of only 1.7%.

This study is in contradiction with previous works by Grosjean et al. (1983a and 1983b) who studied the fate of 1NP deposited on glass and Teflon filters under a flow of nitric acid free NO₂ (in the dark). As they did not observe any reactions, they suggested that nitric acid, rather than NO₂, should be considered in studies of PAH nitration. In this work, the NO₂-helium mixture was of high purity level and exempt to any traces of nitric acid.

3.3.2. Kinetics of product formations

In this study, the formation of oxidation products (1NP for pyrene, and 1,3-diNP, 1,6-diNP and 1,8-diNP for 1NP reactions) was also quantified. Results are presented in Figs. 5 and 6. Carbon balance for both investigated reactions was almost complete within uncertainties, confirming that the four oxidation products identified in this study are the only products formed in the system.

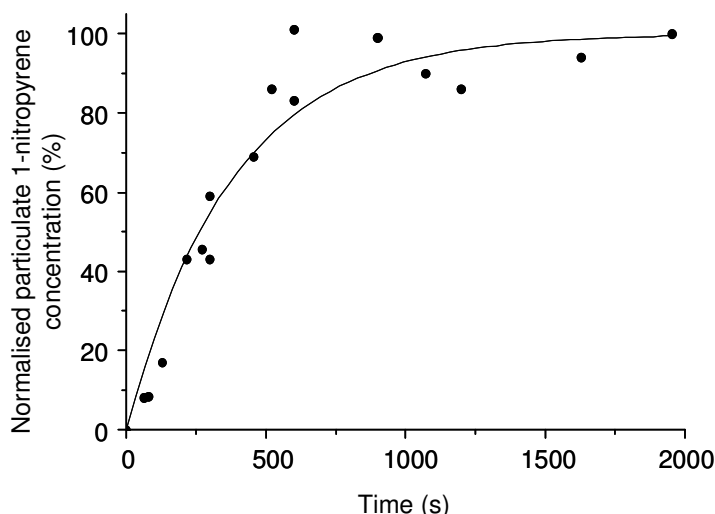


Fig. 5. Measured particulate 1-nitropyrene concentration as a function of nitrogen dioxide exposure time ($[\text{NO}_2] = 3.0 \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$). These concentrations are normalised to the initial particulate pyrene concentration.

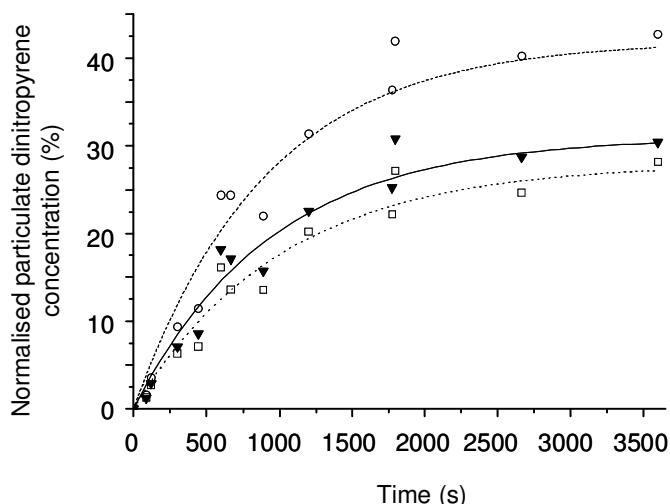


Fig. 6. Measured particulate 1,3-dinitropyrene (white square), 1,6-dinitropyrene (inversed black triangle) and 1,8-dinitropyrene (white circle) concentrations as a function of nitrogen dioxide exposure time ($[\text{NO}_2] = 2.7 \times 10^{14} \text{ molecule cm}^{-3}$). These concentrations are normalised to the initial particulate 1-nitropyrene concentration.

The product quantification also allowed to determine the product formation rates. Indeed, normalised product concentrations within NO_2 exposure time were fitted using first order exponential functions allowing the determination of a global pseudo-first order rate constant and finally second order rate constants as described in section 2.7. The value was determined to be $8.8 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for 1NP formation, confirming the rate constant measured for pyrene degradation, within uncertainties. Concerning the 1,3-diNP, 1,6-diNP and 1,8-diNP formations, their reaction rate constants were respectively 3.7×10^{-18} , 3.9×10^{-18} and $4.1 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. These values differ from that of $(1\text{NP} + \text{NO}_2)$ reaction by a factor 2, which is still reasonable considering all the uncertainties on the four different compounds to be considered.

The proposed mechanisms involved in both reactions are presented in Figs. 7 and 8. They are based on $-\text{HONO}$ departure as already shown in many heterogeneous reaction studies of NO_2 with organic compounds (Ammann et al., 1998; Kirchner et al., 2000; Salgado and Rossi, 2002). Firstly, NO_2 is adding to the more electrophilic carbon (position 1 for pyrene or positions 3, 6 and 8 for 1NP). A second NO_2 molecule is then added in the alpha position to finally lead to a departure of $-\text{HONO}$ occurring by the abstraction of a hydrogen atom from the position 1. Such proposed mechanisms will be verified in a future work by

checking the HONO formation using an online Time of Flight (TOF) mass spectrometer that will be coupled to the fast-flow reactor.

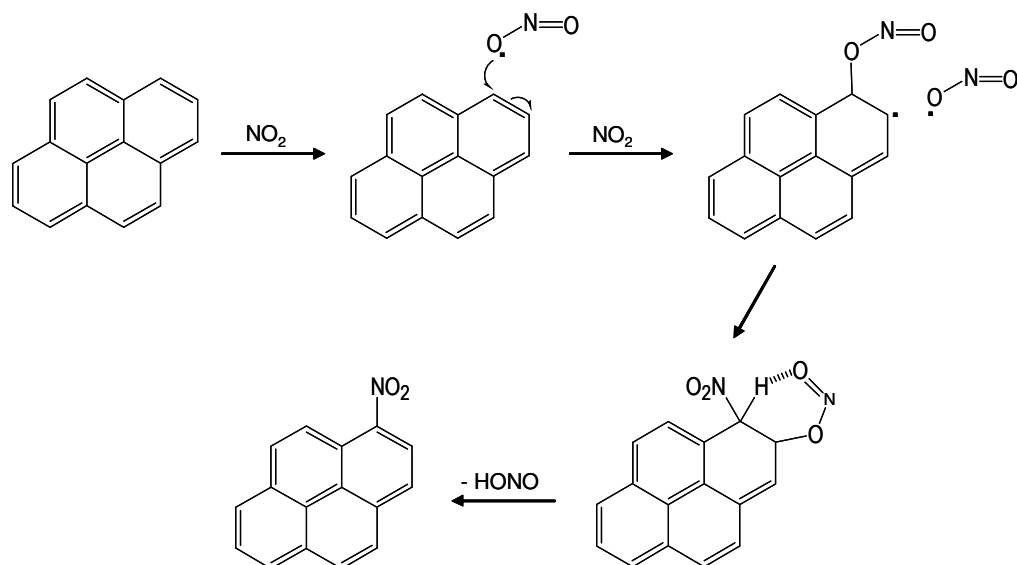


Fig.7. Mechanism proposed for the nitration of pyrene.

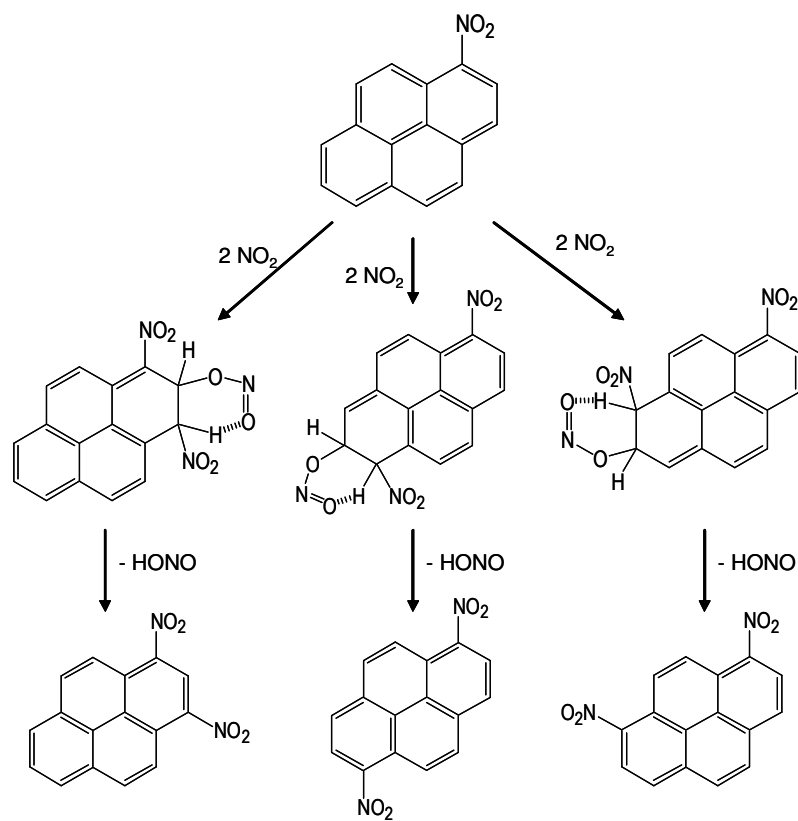


Fig.8. Mechanism proposed for the nitration of 1-nitropyrene.

4. Conclusion

In this work, rate constants were measured for the reactions of NO₂ with pyrene and 1-nitropyrene adsorbed on silica particles, in the darkness and at room temperature. Second order rate constants were measured to be respectively $(9.3 \pm 2.3) \times 10^{-17}$ and $(6.2 \pm 1.5) \times 10^{-18}$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹. Note that 1NP is reacting 15 times slower than pyrene. Oxidation products were identified and quantified using GC/MS. 1NP was the only product formed from the (pyrene + NO₂) reaction. It confirms that the 2NP observed in the atmosphere cannot be formed by the same mechanisms. All the three dinitropyrene isomers have been observed as the only products of the reaction of 1NP with NO₂. Such a result is in contradiction with previous observations by Grosjean et al. (1983a and 1983b) who did not observe any reaction. The kinetics of the product formation has been shown to be equal to that measured for parent compounds degradation, within uncertainties. The carbon balance was measured to be almost complete. The oxidation products identified in this study are of major importance, being recognized to be very toxic. 1-NP, 1,6-diNP and 1,8-diNP are possibly carcinogenic to human (IARC, 1989). Furthermore, these compounds are mutagenic, especially 1,6-diNP and 1,8-diNP which present a very important mutagenicity (Salmeen et al., 1984). This study confirms that this reaction must be taken into account when considering atmospheric particle toxicity evaluation processes.

Acknowledgements

The authors wish to thank the french National Research Agency, the Aquitaine Region and the PRIMEQUAL 2 Programme of the French Ministry of Ecology and Sustainable Development for financial support. The authors also wish to thank Dr. R. Mereau from ISM to have performed AM1 semi-empirical calculations.

References

- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2006. Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation. *Journal of Chromatography A* 1121, 106-113.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources. *Science of the Total Environment* 384, 280-292.
- Alebic-Juretic, A., Cvitas, T., Klasinc, L., 1990. Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier. *Environmental Science and Technology* 24, 62-66.
- Allen, J.O., Dookeran, N.M., Taghizadeh, K., Lafleur, A.L., Smith, K.A., Sarofim, A.F., 1997. Measurement of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol. *Environmental Science and Technology* 31, 2064-2070.
- Ammann, M., Kalberer, M., Jost, D.T., Tobler, L., Rössler, E., Piguet, D., Gäggeler, H.W., Baltensperger, U., 1998. Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses. *Nature* 395, 157-160.
- Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R., Winer, A.M., Ramdahl, T., Pitts, J.N. Jr, 1986. The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x. *Atmospheric Environment* 20, 2339-2345.
- Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B., Aschmann, S.M., 1990. Kinetics and nitro-products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene-d₈, fluoranthene-d₁₀, and pyrene. *International Journal of Chemical Kinetics* 22, 999-1014.
- Atkinson, R., Arey, J., 1994. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environmental Health Perspectives* 102, 117-126.
- Atkinson, R., Arey, J., 2007. Mechanisms of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons and PAHs with OH and NO₃ radicals. *Polycyclic Aromatic Compounds* 27, 15-40.
- Barbas, J.T., Sigman, M.E., Dabestani, R., 1996. Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel. *Environmental Science and Technology* 30, 1776-1780.

- Behymer, T.D., Hites, R.A., 1985. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates. *Environmental Science and Technology* 19, 1004-1006.
- Bertram, A.K., Ivanov, A.V., Hunter, M., Molina, L.T., Molina, M.J., 2001. The reaction probability of OH on organic surfaces of tropospheric interest. *Journal of physical chemistry A* 105, 9415-9421.
- Bezabeh, D.Z., Bamford, H.A., Schantz, M.M., Wise, S.A., 2003. Determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate-related standard reference materials by using gas chromatography/mass spectrometry with negative ion chemical ionization. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375, 381-388.
- Bunce, N.J., Zhu, J., 1994. Products from photochemical reactions of naphthalene in air. *Polycyclic Aromatic Compounds* 45, 123-130.
- Cecinato, A., 2003. Nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in ambient air in Italy. A brief overview. *Journal of Separation Science* 26, 402-408.
- Collins, J.F., Brown, J.P., Alexeeff, G.V., Salmon, A.G., 1998. Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 28, 45-54.
- Dimashki, M., Harrad, S., Harrison, R.M., 2000. Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. *Atmospheric Environment* 34, 2459-2469.
- Durant, J.L., Busby Jr, W.F., Lafleur, A.L., Penman, B.W., Crespi, C.L., 1996. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutation Research – Genetic Toxicology* 371, 123-157.
- Durant, J.L., Lafleur, A.L., Plummer, E.F., Taghizadeh, K., Busby Jr, W.F., Thilly, W.G., 1998. Human lymphoblast mutagens in urban airborne particles. *Environmental Science and Technology* 32, 1894-1906.
- Estève, W., Budzinski, H., Villenave, E., 2002. Réactivité des HAP adsorbés sur des Particules Carbonées d'Intérêt Atmosphérique. Ph.D. thesis, University of Bordeaux, France
- Estève, W., Budzinski, H., Villenave, E., 2003. Heterogeneous reactivity of OH radicals with phenanthrene. *Polycyclic Aromatic Compounds* 23, 441-456.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr, J.N., 1986. *Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques*. Wiley Interscience, New York.

- Grassian V.H., 2002. Chemical reactions of nitrogen oxides on the surface of oxide, carbonate, soot, and mineral dust particles: Implications for the chemical balance of the troposphere. *Journal of Physical Chemistry A* 106, 860-877.
- Grosjean, D., Harrison, J., Fung, K., 1983a. Exposure of 1-nitropyrene to gaseous atmospheric pollutants. *Atmospheric Environment* 17, 1609-1612.
- Grosjean, D., Fung, K., Harrison, J., 1983b. Interactions of polycyclic aromatic hydrocarbons with atmospheric pollutants. *Environmental Science and Technology* 17, 673-679.
- Gross, S., Bertram, A.K., 2008. Reactive uptake of NO₃, N₂O₅, NO₂, HNO₃, and O₃ on three types of polycyclic aromatic hydrocarbon surfaces. *Journal of Physical Chemistry A* 112, 3104-3113.
- Hakura, A., Shimada, H., Nakajima, M., Sui, H. Kitamoto, S., Suzuki, S., Satoh, T., 2005. Salmonella/human S9 mutagenicity test: a collaborative study with 58 compounds. *Mutagenesis* 20, 217-228.
- Harrison, R.M., Yin, J., 2000. Particulate Matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *The Science of the Total Environment* 249, 85-101.
- Hasegawa, K., Kaneko, H., Ogawa, T., 2004. Autocatalytic nitration of pyrene by aerated nitrogen dioxide in solution and comparison with the nitration on silica particles. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 77, 147-155.
- Hayakawa, K., Murahashi, T., Butoh, M., Miyazaki, M., 1995. Determination of 1,3-, 1,6-, and 1,8-dinitropyrenes and 1-nitropyrene in urban air by high-performance liquid chromatography using chemiluminescence detection. *Environmental Science and Technology* 29, 928-932.
- IARC, 1989. Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, vol. 46. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- IARC, 2008. Air Pollution, Part 1, Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related industrial exposures. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, vol. 92. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- IARC, 1989. Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, vol. 48. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- Kameda, T., Sanukida, S., Inazu, K., Hisamatsu, Y., Maeda, Y., Takenaka, N., Bandow, H., 2004. Association of the mutagenicity of airborne particles with the direct emission from

- combustion processes investigated in Osaka, Japan. *Atmospheric Environment* 38, 6937-6945.
- Kirchner, U., Scheer, V., Vogt, R., 2000. FTIR spectroscopic investigation of the mechanism and kinetics of the heterogeneous reactions of NO₂ and HNO₃ with soot. *Journal of Physical Chemistry A* 104, 8908-8915.
- Kleeman, M.J., Robert, M.A., Riddle, S.G., Fine, P.M., Hays, M.D., Schauer, J.J., Hannigan, M.P., 2008. Size distribution of trace organic species emitted from biomass combustion and meat charbroiling. *Atmospheric Environment* 42, 3059-3075.
- Lee, R.G.M., Coleman, P., Jones, J.L., Jones, K.C., Lohmann, R., 2005. Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM₁₀ from the domestic burning of coal and wood in the UK. *Environmental Science and Technology* 39, 1436-1447.
- Marr, L.C., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Miguel, A.H., Hering, S.V., Hammond, S.K., 1999. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. *Environmental Science and Technology* 33, 3091-3099.
- Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Tasdemir, Y., Holse, T.M., 1999. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. *The Science of the Total Environment* 227, 57-67.
- Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2005. Kinetic study of the reactions of NO₂ with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles. *Atmospheric Environment* 39, 6557-6567.
- Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2007. Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles. *Journal of Atmospheric Chemistry* 56, 57-82.
- Pierce, R.C., Katz, M., 1975. Dependency of polynuclear aromatic hydrocarbon content on size distribution of atmospheric aerosols. *Environmental Science and Technology* 9, 347-353.
- Pitts, J.N. Jr, Sweetman, J.A., Zielinska, B., Winer, A.M., Atkinson, R., 1985. Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate organic matter: evidence for atmospheric reactions. *Atmospheric Environment* 19, 1601-1608.
- Pöschl, U., Letzel, T., Schauer, C., Niessner, R., 2001. Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo[a]pyrene: O₃ and H₂O adsorption, benzo[a]pyrene degradation, and atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry A* 105, 4029-4041.
- Purohit, V., Basu, A.K., 2000. Mutagenicity of nitroaromatic compounds. *Chemical Research in Toxicology* 13, 673-692.

- Ramdahl, T., Bjørseth, A., Lokensgard, D. M., Pitts Jr, J.N., 1984. Nitration of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed to different carriers in a fluidized bed reactor. *Chemosphere* 13, 527-534.
- Ramdahl, T., Zielinska, B., Arey, J., Atkinson, R., Winer, A.M., Pitts, J.N. Jr., 1986. Ubiquitous occurrence of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in air. *Nature* 321, 425-427.
- Rodriguez, I., Gali, S., Marcos, C., 2008. Atmospheric inorganic aerosol of a non-industrial city in the centre of an industrial region of the north of Spain, and its possible influence on the climate on a regional scale. *Environmental Geology*, In press.
- Salgado, M.S., Rossi, M.J., 2002. Flame soot generated under controlled combustion conditions: Heterogeneous reaction of NO₂ on hexane soot. *International Journal of Chemical Kinetics* 34, 620-631.
- Salmeen, I.T., Pero, A. M., Zator, R., Schuetzle, D., Riley, T.L., 1984. Ames assay chromatograms and the identification of mutagens in diesel particle extracts. *Environmental Science and Technology* 18, 375-382.
- Umbuzeiro, G.A., Franco, A., Martins, M.H., Kummrow, F., Carvalho, L., Schmeiser, H.H., Leykauf, J., Stiborova, M., Claxton, L.D., 2008. Mutagenicity and DNA adduct formation of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH fractions of atmospheric particulate matter from São Paulo, Brazil. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 652, 72-80.
- Wang, H., Hasegawa, K., Kagaya, S., 1999. Nitration of pyrene adsorbed on silica particles by nitrogen dioxide under simulated atmospheric conditions. *Chemosphere* 39, 1923-1936.
- Wilson, N.K., McCurdy, T.R., Chuang, J.C., 1995. Concentrations and phase distributions of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Atmospheric Environment* 29, 2575-2584.
- Wu, C.H., Salmeen, I., Niki, H., 1984. Fluorescence spectroscopic study of reactions between gaseous ozone and surface-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 18, 603-607.
- Yang, H.H., Lee, W.J., Chen, S.J., Lai, S.O., 1998. PAH emission from various industrial stacks. *Journal of Hazardous Materials* 60, 159-174.
- Zielinska, B., Arey, J., Atkinson, R., Ramdahl, T., Winer, A.M., Pitts Jr, J.N., 1986. Reaction of dinitrogen pentoxide with fluoranthene. *Journal of the American Chemical Society* 108, 4126-4132.

Réactions hétérogènes de l'ozone avec le pyrène, le 1-hydroxypyrene et le 1-nitropyrene adsorbés sur des particules

Heterogeneous reactions of ozone with pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene adsorbed on particles

Killian MIET, Hélène BUDZINSKI, Eric VILLENAVE

Article soumis à *Atmospheric Environment*

Résumé

Ce travail porte sur l'étude cinétique des réactions de l'ozone (O_3) avec le pyrène, le 1-hydroxypyrene (1OHP) et le 1-nitropyrene (1NP) adsorbés sur des particules modèles. Les expériences ont eu lieu à température ambiante et pression atmosphérique, dans un réacteur quasi-statique et dans l'obscurité. Les composés ont été extraits par fluide pressurisé, alors que la mesure des concentrations a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM). Les constantes de pseudo-premier ordre ont été déterminées à partir de la simulation par une exponentielle de la décroissance des points expérimentaux en fonction du temps d'exposition à O_3 . Les expériences étant réalisées à au moins trois concentrations d'ozone, des constantes de vitesse de second ordre ont pu être calculées à 293 K : $k(O_3 + \text{Pyrene}) = (3,2 \pm 0,7) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $k(O_3 + 1\text{OHP}) = (7,7 \pm 1,4) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k(O_3 + 1\text{NP}) = (2,2 \pm 0,5) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, montrant la forte influence du substituant (OH ou NO_2) sur la réactivité hétérogène du pyrène adsorbé sur de la silice. La concentration particulaire du pyrène a également été testée afin d'évaluer l'influence de ce paramètre. Enfin, les produits d'oxydations ont été étudiés pour toutes les réactions, et certains ont été détectés pour la première fois pour les réactions hétérogènes de l'ozone avec le pyrène adsorbé sur de la silice.

Abstract

This work deals with the kinetic study of the reactions of ozone (O_3) with pyrene, 1-hydroxypyrene (1OHP) and 1-nitropyrene (1NP), adsorbed on model particles. Experiments were performed at room temperature and atmospheric pressure, using a quasi-static flow reactor in the absence of light. Compounds were extracted from particles using pressurized fluid extraction (PFE) and concentration measurements were performed using gas chromatography / mass spectrometry (GC/MS). The pseudo-first order rate constants were obtained from the fit of the experimental decay of particulate polycyclic compound concentrations versus reaction time. Experiments were performed at three different O_3 concentrations and second order rate constants were calculated considering the oxidant concentration. The following rate constant values were obtained at 293 K: $k(O_3 + \text{Pyrene}) = (3.2 \pm 0.7) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k(O_3 + 1\text{OHP}) = (7.7 \pm 1.4) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k(O_3 + 1\text{NP}) = (2.2 \pm 0.5) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, when pyrene, 1-hydroxypyrene and

1-nitropyrene were adsorbed on silica particles, demonstrating the strong influence of the substituent (OH or NO₂) on the heterogeneous reactivity of pyrene. The pyrene particulate concentration was also varied in order to check how this parameter may influence the experiments. Finally, oxidation products were investigated for all reactions and some were detected and identified for the first time for ozone heterogeneous reaction with pyrene adsorbed on particles.

1. Introduction

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are mainly formed in the atmosphere by organic matter and fossil fuel combustion. Their occurrence constitutes a human health risk due to their mutagenic and carcinogenic properties (IARC, 2008; Durant et al., 1998; Hakura et al., 2005). PAHs have a wide range of vapour pressures from 7.8×10^{-2} Torr for naphthalene (two aromatic rings) to 1.5×10^{-12} Torr for coronene (seven aromatic rings) (Kielhorn et al., 2003). Thus, they are present in the atmosphere in both gaseous form (low molecular weight) and adsorbed onto particulate matter (more than four rings). PAHs with three and four rings are semivolatile and are partitioned between the gaseous- and the particulate-phases (Callén et al., 2008). The important portion of PAHs which are present on atmospheric particles shows the relevance to better understand the fate of surface-bound PAHs. Indeed, during their transport in the troposphere, they are exposed to atmospheric trace gases (NO_x, SO_x, OH, O₃) or may undergo photolysis. These reactions constitute an important degradation process for PAHs in the atmosphere and a source of more mutagenic and toxic compounds, such as nitrated and oxygenated PAHs (Pitts, 1983; Atkinson et al., 1994; Umbuzeiro et al., 2008). The fate of these latter compounds is very few documented, showing the need of information once they are formed in the atmosphere.

The reactivity of low molecular weight PAHs in the gas phase with ozone has already been investigated, mainly by the group of Atkinson (Atkinson and Aschmann, 1986 and 1988; Kwok et al., 1994 and 1997). Since few decades, ozone heterogeneous reactivity has been the focus of numerous studies with PAHs adsorbed on different carrier surfaces such as filters (Pitts et al., 1980), soot (Kamens et al., 1985; Pöschl et al., 2001; Lelièvre et al., 2004), mineral particles (Alebić-Juretić et al., 1990; Perraudin et al., 2007a), organic aerosols and sea salts (Kwamena et al., 2004 and 2006) or PAH surfaces (Gross and Bertram, 2008). These reactions can lead to the formation of oxidation products which have been measured in the

atmosphere (König et al., 1983; Allen et al., 1997; Cho et al., 2004; Kishikawa et al., 2004; Albinet et al., 2006 and 2007). Contrary to PAHs which were investigated in previous cited works, the fate of oxidation products is very few documented. Kamens et al. (1989) reported that some oxygenated polyaromatics appeared to react in the presence of sunlight and O₃. Heterogeneous reactivity of nitrated PAHs with O₃ was also studied by Fan et al. (1996), showing a degradation, contrary to that of Grosjean et al. (1983) which showed that 1-nitropyrene was stable by exposure to O₃.

In this work, we have studied the heterogeneous reaction of O₃ with pyrene and two of its derivatives: 1-hydroxypyrene (1OHP) and 1-nitropyrene (1NP), both adsorbed on model particles. Because of the complexity of natural particles, in terms of structure and composition, silica was first chosen to model atmospheric mineral particles. Silicon is one of the most frequent elements in inorganic particles with aluminium and calcium (Sobanska et al., 2003; Carrico et al., 2003; Rodriguez et al., 2008), and silica has already been used in previous experimental study as a model (Wu et al., 1984; Behymer et al., 1985; Alebić-Juretić et al., 1990; Barbas et al., 1996; Wang, 1999; Reyes et al., 2000; Perraudin et al., 2005 and 2007a).

In complement, the heterogeneous reactivity of 1-nitropyrene was also investigated on graphite particles, selected as a proxy for atmospheric carbonaceous particles. Reasoning similarly to the choice of silica as a model, elemental carbon is important as it may account for an important fraction of the total particulate content (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986; Murr and Bang, 2003; Ntziachristos et al., 2007), and graphite has already been used as carbonaceous model in previous experimental studies (Estève et al. 2004, Perraudin et al., 2005 and 2007a). Analyses were performed to identify oxidation products from pyrene in order to document mechanisms which are involved in ozone heterogeneous reactions.

2. Experimental

2.1. Chemicals

The compounds (purity, supplier) used in this study were pyrene (≥ 99%, Fluka), 1-hydroxypyrene (98%, Aldrich), 1-nitropyrene (99%, Aldrich), fluoranthene d10 (99.2%, MSD isotopes), 1-hydroxypyrene d9 (≥ 98%, Cambridge Isotope Laboratories), 1-nitropyrene d9 (> 99%, C/D/N Isotopes) and pyrene d10 (98%, MSD isotopes).

Analytical grade solvents were used: dichloromethane (For residue and pesticides analysis, Acros Organics), toluene (HPLC grade, Scharlau) and isooctane (HPLC grade, Scharlau).

Silica particles IT70-5 supplied by Interchim have well defined properties: average particle diameter of 5 μm , average pore diameter of 70 \AA and specific surface area of about 500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (data from their certificate of analysis). Graphite particles used in this study were graphite synthetic powder (Aldrich) with a calibrated diameter of 1-2 μm , and a previously measured N_2 BET surface of $(13.2 \pm 0.1) \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Estève et al., 2004).

2.2. Sample preparation and conservation

Particles (silica or graphite) were first cleaned by ultrasonication in dichloromethane, in order to eliminate all undesirable compounds possibly present on the surface. Then, the extract of cleaned particles was analyzed by GC/MS and no difference was found between this extract and the corresponding blank without particles.

Pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene were coated on particles (silica or graphite) individually via liquid-solid adsorption. Their crystals were dissolved in dichloromethane and particles were introduced in this solution. Solvent was then evaporated slowly by low heating ($T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$) at atmospheric pressure, using a rotary evaporator. The final concentrations of polyaromatics coated on particles were about 500 $\mu\text{g g}^{-1}$. Finally, particles were stored at room temperature in amber glass flasks to prevent from any photodegradation.

2.3. Analytical procedure

2.3.1. Extraction

Pyrene, 1OHP and 1NP were extracted from particles using Accelerated Solvent Extraction system ASE200 (Dionex) with 11 mL volume cells. Extractions from silica particles were performed in dichloromethane using the following parameters: $P = 100$ bars, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, heat time of 5 min and 2 static extraction cycles of 8 min. The interactions between 1-nitropyrene and graphite particles being stronger than those with silica, toluene was

preferred using the following parameters: P = 130 bars, T = 130 °C and heat time of 5 min with 2 static extraction cycles of 8 min.

After the extraction step, extracts were evaporated in the ASE extract-collecting vials and changed to isooctane using a vacuum evaporation system (Rapidvap, Labconco), combining vortex motion, vacuum and heat. Evaporation conditions were as follow: 70%, 900 mbar, 50 °C during 20 min for dichloromethane extracts and 35%, 280 mbar, 80 °C during 45 min for toluene extracts.

2.3.2. GC/MS analysis

Sample analyses were performed by gas chromatography (HP model series 6890 Gas Chromatograph, Agilent Technologies) / mass spectrometry (HP model 5973 mass selective detector, Agilent Technologies). The column was a HP-5MS (30 m × 0.25 mm ID × 0.25 µm film thickness, Hewlett Packard). One-microliter of sample was introduced via pulsed splitless mode (purge flow at 60 mL min⁻¹, purge time 60 s, 25 psi pulse during 60 s). The PTV was held at 270 °C. The oven temperature program was 70°C during 2 min up to 300°C at a rate of 10°C min⁻¹ and held at 300°C during 5 min. The carrier gas was helium (He 99.9999+% purity, Linde Gas) at a constant flow rate of 1 mL min⁻¹. The interface temperature was kept at 280°C along the analysis. The mass spectrometer was operating under electron impact ionisation (70 eV) and mass detection was performed in selected ion monitoring (SIM) mode (dwell time = 100 ms, number of cycles per second = 1.16 and electron multiplier voltage = (2400 ± 50) V).

2.3.3. Quantification method

Pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene concentrations were measured using internal standard quantification, respectively fluoranthene d10, 1-hydroxypyrene d9 and 1-nitropyrene d9. These standards were quantified by a syringe standard (pyrene d10), introduced at the end of the analytical procedure. Internal standard was introduced at the beginning of the procedure and the quantity added to the particles was controlled by gravimetry.

Calibration solutions were prepared for each studied compound using standard crystals of each compound with their respective internal and syringe standards dissolved in isooctane.

These solutions allowed to determine the response factor between the studied compound and its internal standard as well as the response factor between the internal standard and the syringe standard, allowing to quantify studied compounds after extraction and internal standard recoveries. Calibration solutions were injected regularly during each analysis sequence to check the GC/MS system conditions, and thus to be sure that analysis conditions were adequate for the quantification.

2.3.4. Derivatization

After the extraction and before the GC/MS analysis, samples containing 1-hydroxypyrene and 1-hydroxypyrene d9 were submitted to derivatization using bis(trimethylsilyl)-trifluoro-acetamide (BSTFA). Indeed, polar compounds can develop strong interactions with the stationary phase in the chromatographic column, leading to lower sensitivity and resolution. Furthermore, derivatization decreased compound polarity and enhanced its volatility. 25 μ L of BSTFA were added to the sample, which was then heated at 65°C during 30 min. The syringe standard was added after the derivatization step, just before GC/MS analysis.

2.3.5. Sample extraction efficiency

In order to be sure that the extractions of pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene were sufficient, internal standard recovery experiments were performed. Recovery yields obtained for fluoranthene d10, 1-hydroxypyrene d9 and 1-nitropyrene d9 on silica particles were respectively of $(97 \pm 3)\%$ (N = 79), $(96 \pm 8)\%$ (N = 65) and $(97 \pm 12)\%$ (N = 55). These results showed a high efficiency of the extraction for the three studied compounds adsorbed on silica particles using pressurized liquid extraction with dichloromethane. To our knowledge, this is the first work using pressurized fluid extraction to extract hydroxylated PAHs from particles.

Concerning the extraction of 1-nitropyrene adsorbed on graphite particles, 1-nitropyrene d9 recovery yield was $(100 \pm 6)\%$ (N = 39), showing the high efficiency of pressurized fluid extraction with toluene in this particular case.

2.4. *Experimental set-up*

The experimental set-up used in this work has already been used in our laboratory to study heterogeneous reactions of gaseous ozone with PAHs (Perraudin et al., 2007a) and will be only briefly described here. About 5 mg of particles were placed using a sieve (45 mm diameter, 100 μm , Sigma-Aldrich) on a glass fibre filter (QF/F 47 mm diameter, Whatman) previously cleaned by ultrasonication in dichloromethane and heated at 723 K. Then, the filter was placed inside the reaction cell where ozone is slowly introduced. Ozone was generated by the photodissociation of a mix of oxygen and nitrogen in a photolysis cell (quartz tube, 60 cm long) exposed to a low-pressure mercury lamp irradiation (NIQ 120/80, Heraeus SAS). The out of the reaction cell is then directed to the O_3 measurement cell (41.5 cm long), in which O_3 concentration was measured by absorption at 254 nm, the irradiation being emitted from a deuterium lamp (L7296, Hamamatsu Photonics). The monochromator (Jobin Yvon) wavelength was regularly calibrated using a low-pressure mercury lamp.

Experiments were performed at 293 K at atmospheric pressure and in a total darkness to avoid any photodegradation and only account for the ozone reactions. The total gaseous flow in the reactor was controlled by mass flow controllers (FC 2900 and FC 260, Tylan, Mikrolis) and was held at 3 L min^{-1} . A wide range of O_3 concentrations (measured online), ranging from 2×10^{13} molecule cm^{-3} to 4×10^{14} molecule cm^{-3} , was used, according to the reactivity of the studied compounds, and by changing the O_2/N_2 ratio and the distance between the photolysis cell and the UV-lamp. In order to measure ozone concentrations lower than 2×10^{13} molecule cm^{-3} , a simple longer cell of 5 m and a xenon arc lamp was used to improve the optical path length. Thus, ozone concentrations such as 5×10^{12} molecule cm^{-3} could be measured when necessary (such ozone concentration was used for the most reactive compounds).

2.5. *Uncertainties*

Statistical error on pseudo-first order rate constants resulting from the decay of PAH concentration vs. ozone exposure time (errors on particles weighting, on standard solution weighting, on chromatographic peak integration, and on GC/MS measurements) was estimated by the standard deviation on the exponential coefficient obtained from the non-linear least square fit of the experimental points, this value typically varying between 5 and 10%. Error on O_3 concentrations was finally taken into account into the calculation of the

error on the second order rate constant values, leading to a global uncertainty varying between 20 and 25%, depending of the compound.

3. Results and discussion

3.1 Desorption study

Desorption experiments of pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene from the particles were performed before the kinetics experiments, using the same conditions as those used for the oxidation reactions (total darkness, N_2 flow = 3 L min^{-1}) but without O_3 . Such experiments allowed to be sure that compound decays were only due to the reactions with O_3 . Compound concentrations measured in these conditions were not significantly different from those obtained when particles were extracted and analysed directly, without being introduced in the reactor. Results are presented for the four coated particles for a typical time of 30 min (Fig. 1). Desorptions of pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene adsorbed on silica particles and that of 1-nitropyrene adsorbed on graphite were finally considered as negligible under our experimental conditions.

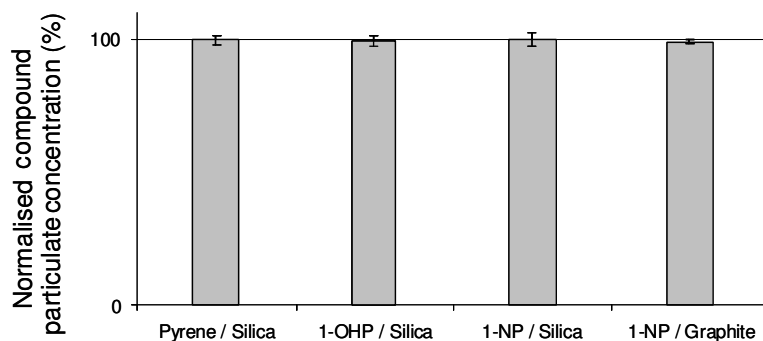


Fig. 1. Variations of the normalised concentrations of pyrene, 1-hydroxypyrene (1OHP) and 1-nitropyrene (1NP) adsorbed on silica particles, and that of 1-nitropyrene adsorbed on graphite particles by desorption in oxygen/nitrogen mixture flow in the reactor during 30 min ($n = 3$, error bars representing 1 standard deviation).

3.2 Heterogeneous reactions of O_3 with PAHs adsorbed on silica particles

The kinetics of the reactions of O_3 with pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene were determined by monitoring the amount of unreacted compound remaining on silica particles as a function of ozone exposure time. After a sufficient exposure time to ozone, no

more initial compound was detected on particles, meaning that the observed reactions were complete. As expected, the reactions of O_3 with pyrene, 1OHP and 1NP, adsorbed on silica particles, followed first order kinetics. Experimental data points, corresponding to normalised concentration of respectively pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene versus exposure time to ozone are presented in Fig. 2. These points were fitted by a simple first order exponential function using non-linear least square fitting. Several ozone concentrations were used in order to verify if the reactivity of pyrene, 1OHP and 1NP was proportional to ozone concentration. In Fig. 3 are presented pseudo-first order rate constants as a function of ozone concentration, all fitted by a straight line. From the line slope, a second order rate constant was derived for each reaction at 293 K: $k(\text{pyrene} + O_3) = (3.2 \pm 0.7) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k(1\text{OHP} + O_3) = (7.7 \pm 1.4) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k(1\text{NP} + O_3) = (2.2 \pm 0.5) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. These rate constants were measured in the same conditions with particulate PAH concentrations of about $500 \mu\text{g g}^{-1}$ allowing their comparison. It can be noted that 1-hydroxypyrene is twice more reactive than pyrene with ozone whereas 1-nitropyrene is about 15 less reactive than pyrene. These observations highlight the strong influence of pyrene substituents on its reactivity and therefore their influence on the atmospheric lifetimes vs. ozone for the three compounds. In order to illustrate such effect, 1-hydroxypyrene will have a very short lifetime (8 minutes) in an ozone polluted atmosphere ($250 \mu\text{g m}^{-3}$), compared to that of 1-nitropyrene (4 hours).

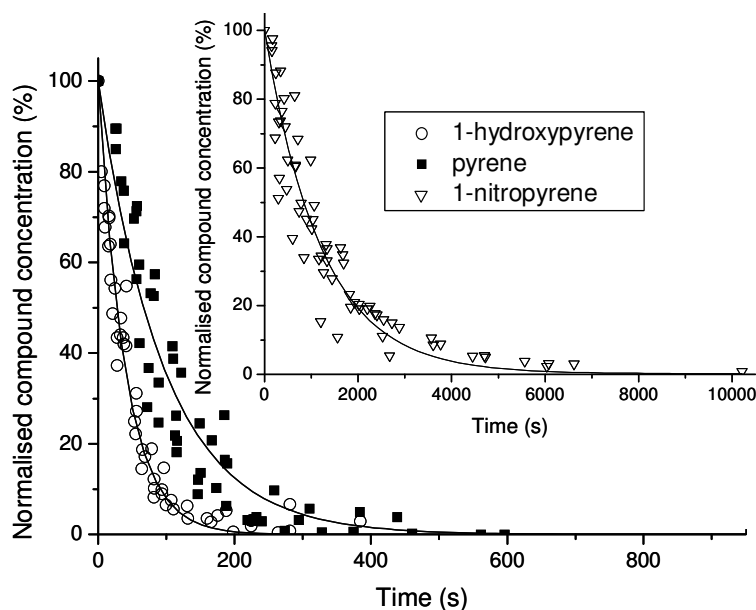


Fig. 2. Normalised concentrations of pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene adsorbed on silica particles as a function of O_3 exposure time. This figure presents all the experimental points for an ozone concentration of $3.2 \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$.

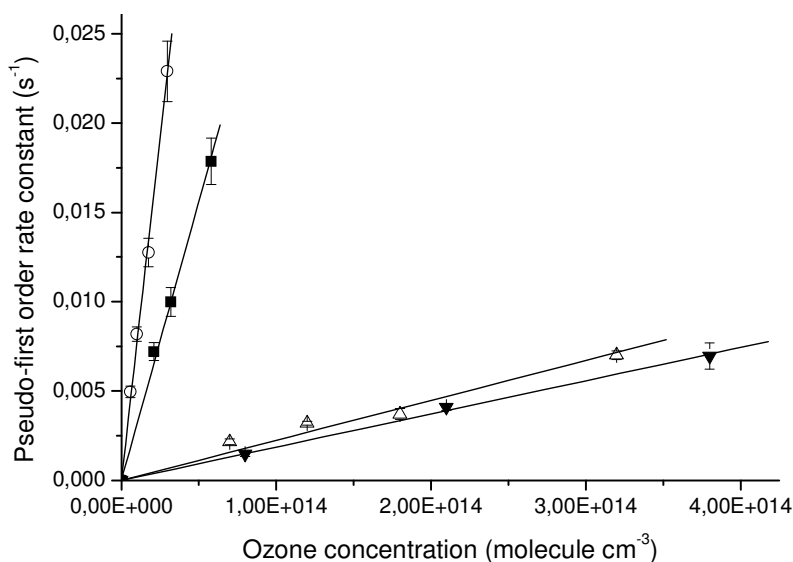


Fig. 3. Pseudo-first order rate constants for ozone reactions with 1-hydroxypyrene (white circle), pyrene (black square) and 1-nitropyrene (white triangle) adsorbed on silica particles, and for ozone reaction of 1-nitropyrene (inversed black triangle) adsorbed on graphite particles, as a function of O₃ concentration. Error bars represent 2 standard deviations on the exponential coefficient obtained from the nonlinear least square fit of the experimental points.

The rate constant value previously reported for the (pyrene + O₃) reaction by Perraudin et al. (2007a) on the same experimental set-up was $(5.9 \pm 1.3) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, i.e. around 5 times lower than that determined in this work. Both reactions were performed in the same conditions but Perraudin et al. (2007a) studied pyrene with a particulate concentration of about $500 \mu\text{g g}^{-1}$ in the presence of 12 other PAHs (with similar particulate concentrations). Such a difference in the rate constant values clearly shows again the influence of the close environment of the PAH on the particle, as it has already been reported and discussed in many previous works (Behymer and Hites, 1985; Alebić-Juretić et al., 1990; Estève et al., 2004 and 2006), but is difficult to interpret as the total amount of PAH in the work of Perraudin still correspond to a total surface coverage lower than 10% of a monomolecular layer.

In order to better understand the influence of the environment of the particulate-PAH on its heterogeneous reactivity, we have previously performed experiments on different types of particles (nature, size and porosity) (Estève et al., 2004; Perraudin et al. 2005 and 2007a) and here investigated the effect of the pyrene particle loading. Ozonation experiments were performed for a lower particulate concentration of pyrene of about $50 \mu\text{g g}^{-1}$. The decay of the

corresponding experimental data points obtained here for the (pyrene + O₃) reaction clearly confirmed that the reactivity depends on the amount of pyrene coated on silica particles, as shown in Fig. 4. The rate constant value for the pyrene reaction with ozone was in this case $(8.5 \pm 2.0) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (for a particulate concentration of pyrene of $(48 \pm 2) \mu\text{g g}^{-1}$ (N = 9)), i.e. about 2.5 time larger than that measured above for a particulate concentration of about $500 \mu\text{g g}^{-1}$.

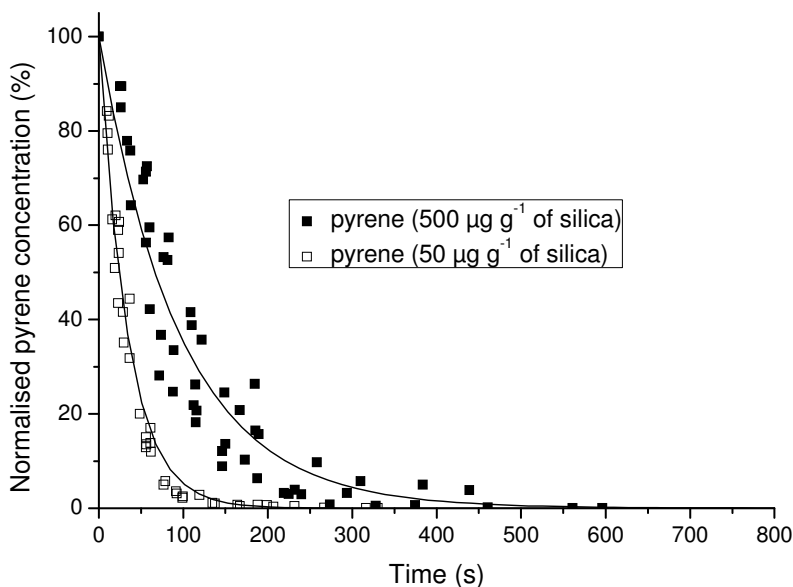


Fig. 4. Normalised concentrations of pyrene for a particulate concentration of $500 \mu\text{g g}^{-1}$ (black squares) and of $50 \mu\text{g g}^{-1}$ (white squares) of silica as a function of O₃ exposure time. This figure presents all the experimental points for an ozone concentration of $3.2 \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$.

The influence of the particulate PAH concentration was also observed in many previous studies. In our group (Perraudin et al., 2007a), we recently reported that ozone heterogeneous reactions with 13 PAHs coated together on silica particles were faster when PAH particle loading was 2 orders of magnitude lower ($5 \mu\text{g g}^{-1}$ compared to $500 \mu\text{g g}^{-1}$). But only estimations of the change in second order rate constants were presented in this study. Alebić-Juretić et al. (1990) also observed that rate constants could be different according to PAH particle loading. They tested PAH concentrations above and below the monomolecular layer coverage concentration, and they interpreted the difference in reactivity as a function of the nature of the supporting surface (PAH adsorbed on silica or on another kind of particle). Wu et al. (1984) also reported differences in the reactivity due to the presence of PAHs aggregates. However, these results cannot really be compared to the results presented here,

since for both concentrations of pyrene, the PAH surface coverage was far lower than a monomolecular layer.

These observations highlight the high complexity of heterogeneous reactions of O₃ with PAHs adsorbed on particles, showing that the reactivity is not only obviously dependent on the oxidant concentration, but also from the particulate concentration of PAHs. However, if the reactivity is linearly dependent from gaseous O₃ concentration for a constant particulate PAH concentration, it seems to follow a different and complex dependence on the particulate concentration for a constant O₃ concentration. A possible explanation for such a dependence is that PAHs may be adsorbed on two types of silica surface sites, depending on the PAH particle loading below a monomolecular layer. Theoretical calculations will be necessary to explain such observations and test this hypothesis.

3.3 Heterogeneous reactions of O₃ with 1-nitropyrene adsorbed on graphite particles

In order to better document the effect of the nature of the particle on the reactivity of ozone with PAHs, the fate of 1-nitropyrene adsorbed on graphite particles was investigated under an ozone flow. As observed in the case of silica particles, the degradation of 1-nitropyrene adsorbed on graphite particles at a constant ozone concentration followed first-order kinetics, as shown in Fig. 5. However, contrary to silica particles, the reaction of 1-nitropyrene adsorbed on graphite was not complete, finally reaching a plateau whatever the increase of O₃ exposure time. Experimental data points were fitted with a plateau-shifted first order exponential function, where [1-nitropyrene]_{plateau} is the particulate 1-nitropyrene concentration of the plateau, not available for the reaction:

$$[1NP](t) = [1NP]_{\text{plateau}} + ([1NP]_0 - [1NP]_{\text{plateau}}) \times \exp(-k^I \times t) \quad (1)$$

The plateau level was constant for the three ozone concentrations tested and equal of about (64 ± 3)% of the initial concentration of 1NP. The pseudo-first-order rate constants, derived from the exponential decays simulating the first part of the plots describing the variation of the 1NP concentration during the reaction, were plotted versus ozone concentration. Results presented in Fig. 3 clearly highlight that the pseudo-first order rate constants were proportional to ozone concentration (in the investigated range, within uncertainties). Thus, it was possible to determine a second order rate constant for the reaction of ozone with 1-nitropyrene adsorbed on graphite particles: $k_{293\text{K}}(1NP_{\text{graphite}} + O_3) = (1.9 \pm 0.4) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This value is equal (within uncertainties) to that determined

above for the O₃ reaction with 1-nitropyrene adsorbed on silica particles, even if a plateau is present in the case of graphite. These observations showed that the reactivity of 1-nitropyrene is not dependent from the solid carrier for the same particulate concentration. Previous studies by our group showed similar observations for non-substituted PAHs (Perraudin et al., 2007a).

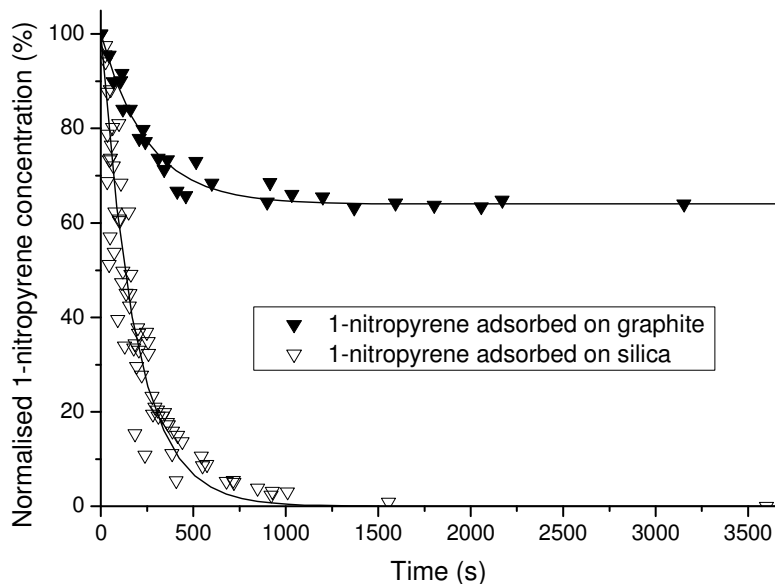


Fig. 5. Normalised concentrations of 1-nitropyrene adsorbed on graphite and silica particles as a function of O₃ exposure time. This figure presents all the experimental points for an ozone concentration of 2.1×10^{14} molecule cm⁻³.

The plateau observed may be of great interest considering possible atmospheric impact. The observation of a plateau in ozone heterogeneous reactions was first reported by Lane and Katz (1977) for PAHs simply distributed on petri dishes. Latter, it was also observed by our group for OH and NO₂ reactions when PAHs were adsorbed on graphite and diesel particles (Estève et al., 2004 and 2006). The presence of a plateau is explained by the fact that oxidized species onto carbonaceous particles act to hinder the oxidation of the subsurface material. Here, it signifies that a large part of 1NP may be transported over long distances without being oxidized. Considering the high toxicity of 1-nitropyrene (Collins et al., 1998), the fact that the totality of the compound adsorbed on carbonaceous particles is not available to oxidants can be of major importance considering the sanitary impact of such compounds.

The second order rate constant determined in this study for the heterogeneous reaction of ozone with 1NP can be compared to that reported in only one previous study. Fan et al

(1996) measured a rate constant of $1.4 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the reaction of O_3 with 1NP adsorbed on diesel particles in the darkness. The values determined in this work for 1NP adsorbed on silica and on graphite particles are more than ten times higher than that reported by Fan. Such a discrepancy is difficult to explain in a simple way; it may be due to stronger interactions between 1NP and diesel exhausts, the particulate NPAH studied by Fan being prepared in a smog chamber by condensation of gaseous NPAHs on carbonaceous particles under the sunlight.

3.4. Oxidation product study

The analyses of oxidation products performed in this work only allowed to identify products from pyrene reaction that are only therefore reported below. Oxidation products from the heterogeneous reactions of ozone with 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene were probably not sufficiently detectable or extractable using our analytical procedure.

3.4.1. Oxidation product identification from pyrene

Oxidation products were investigated for the reaction of gas-phase O_3 with pyrene adsorbed on silica particles by GC/MS in the scan mode. Chromatographic peaks found in blank samples or with too small intensities to obtain reliable mass spectra were obviously not considered. Firstly, identification was carried out by comparing each oxidation product mass spectrum, with those reported in the NIST library mass spectra (NIST 98, HP Mass Spectral Libraries, 1998). This procedure led to the identification of only one product, a monohydroxypyrene. Its retention time was then compared to that of 1-hydroxypyrene as a reference substance, confirming that the monohydroxypyrene formed during the reaction was the 1-hydroxypyrene.

Unfortunately, all oxidation products detected could not be identified directly from the library mass spectra. Some other compounds were tentatively determined by interpreting ion fragments on their mass spectra and by comparison with mass spectra previously reported in the literature. During the reaction, a compound with $m/z = 220$ was detected (Fig. 6 (a)). Its fragment ions 192 ($M^+ - 28$) and 163 ($M^+ - 57$) in the mass spectrum represented the probable losses of CO and CHO, i.e. the specific fragments of a lactone compound. The pattern of its mass spectrum was the same as the lactone mass spectrum previously published by Wen et al. (2003) as a product from the photocatalytic oxidation of pyrene preadsorbed on TiO_2 in

aqueous suspension under UV irradiation. Furthermore, Yao et al. (1998), Cajthaml et al (2002) and Andersson et al. (2003) detected a compound presenting similar fragment ions as, respectively, an oxidation product from the pyrene reaction with ozone in the liquid phase, and a degradation product from pyrene by fungus in the two latter studies. All these three works are consistent with the mass spectrum obtained in this work, which has been finally attributed to the 4-oxapyren-5-one molecule.

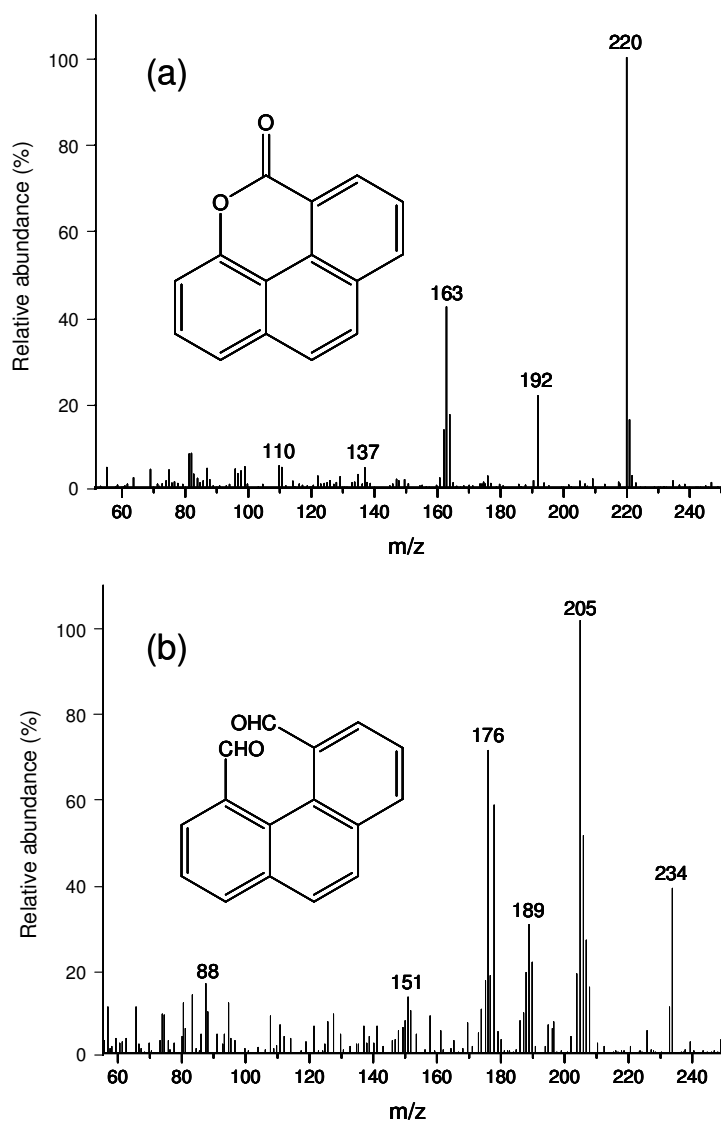


Fig. 6. Mass spectra of 4-oxapyren-5-one (a) and phenanthrene-4,5-dicarboxaldehyde (b), produced in the heterogeneous reaction of ozone with pyrene adsorbed on silica particles.

An oxidation product with $m/z = 234$ was also detected (Fig. 6 (b)). Its fragment ions show two losses of the mass 29, which correspond to a CHO group. Furthermore, the fragment ion 176 confirms that this compound has a phenanthrenic structure. This compound

has been therefore identified as the phenanthrene-4,5-dicarboxaldehyde. The mass spectra obtained previously by Zeng et al. (2000) and Wen et al. (2003) for the identification of this compound agrees very well with the mass spectrum obtained in this work.

Two other products were also detected, but their identification could not finally be confirmed. Indeed, the oxidation product detected with $m/z = 222$ has a phenanthrenic structure, but it may correspond to two different compounds: the 4-phenanthrenic acid and the 4-hydroxyphenanthren-5-carboxaldehyde. The presence of a hydroxyl group was confirmed by the derivatization of the sample as shown Fig. 7 (a). Both compounds were previously detected by Yao et al. (1998), but, without any standard available to confirm their retention times, it was not possible to conclude about the nature of this product. The second compound, detected but not identified, showed a high fragment ion for $m/z = 205$ with two other fragment ions for $m/z = 176$ and $m/z = 151$, is probably presenting a phenanthrenic structure (Fig. 7 (b)). However, analyses by GC/MS under electron impact ionization did not allow us to confirm the molecular ion of the compound.

In the literature, no information concerning the oxidation products formed by the heterogeneous reaction of ozone with pyrene adsorbed on solid surfaces was available. However, some studies reported the formation of oxidation products by ozonation of pyrene in the liquid phase. Yao et al. (1998) reported the formation of numerous products from pyrene dissolved in a 90% acetonitrile:water (v/v) mixture. They identified 14 oxidation products such as aldehyde and carboxylic acid-substituted phenanthrene, as well as 4-oxapyren-5-one, showing similarities with the products obtained in this work. Besides, Zeng et al. (2000) studied the ozonation of pyrene in water, and Choi and Hong (2007) investigated the ozonation of pyrene in hexane and water. Both works also allowed the identification of some oxidation products like phenanthrene-4,5-dicarboxaldehyde or phenanthrene-4,5-dicarboxylic acid.

Some other studies reported oxidation products from heterogeneous ozone reactions with other PAHs than pyrene. For instance, Letzel et al. (1999) investigated the heterogeneous reaction of ozone with benzo[a]pyrene (B[a]P) on glass fibre filters. This work allowed to identify many oxidation products such as B[a]P-diones, B[a]P-diols and two lactones. Reactions of ozone with anthracene in the condensed phase (Kwamena et al., 2006) and adsorbed on silica particles (Perraudin et al., 2007b) were also investigated, both leading to the formation of 9,10-anthraquinone. All these studies show the high variety of oxidation

products that may be formed during the reaction of ozone with PAHs, implying a high complexity in the understanding of chemical mechanisms.

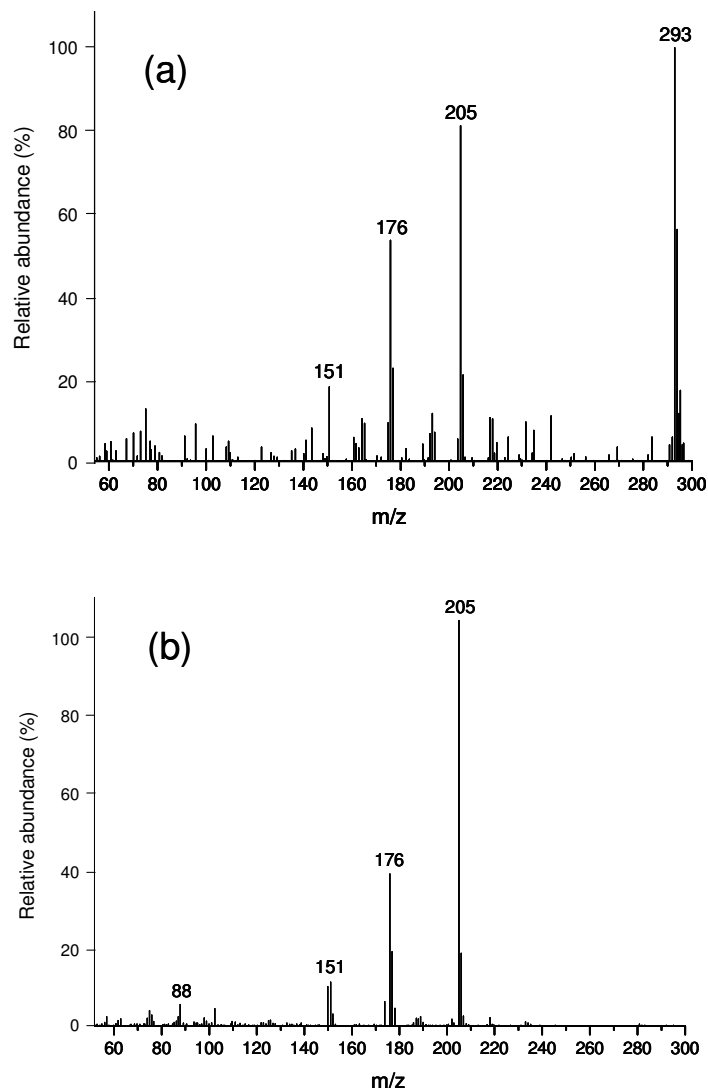


Fig. 7. Mass spectra of the unidentified oxidation products from the heterogeneous reaction of ozone with pyrene adsorbed on silica particles. (a) Mass spectrum of the compound with $m/z = 222$ (without derivatization), presented here after BSTFA derivatization (increment of 72 for m/z). (b) Mass spectrum of the unidentified oxidation product with a phenanthrenic structure.

3.4.2. Mechanisms

The formation of oxidation products by the ozone reaction of pyrene adsorbed on particles was investigated in this work for the first time. As a consequence, no previous

information was available concerning the mechanism of this reaction. Providing complete mechanisms of the studied reactions is beyond the scope of the present study, since no evidence is given here by the identified products whether the mechanism will rely for instance on gaseous phase-like reactions involving radical intermediates. However, we do consider that the information reported in this study have to be compared with mechanisms proposed in similar studies from the literature.

Ozone is known to react with aromatic compounds leading either to a substitution (atom attack) or to a ring opening (bond attack). The location of the ozone attack can be correlated with the lowest atom or bond localization energies of the target compound (Moriconi et al., 1959). In the case of pyrene, the most electrophilic positions correspond to 1-, 3-, 6- and 8-carbons (equivalent positions), when the more reactive double bonds are 4,5- and 9,10-bonds (equivalent bonds).

Because of its structure, the 1-hydroxypyrene is probably formed by addition of O_3 to the most electrophilic carbon, in the 1-C position. Then, the water present on the particles may play a role to lead to the formation of 1-hydroxypyrene, as suggested in Fig. 8. It is important to note that the 1-hydroxypyrene was formed very quickly during the reaction of ozone with pyrene, as shown in Fig. 9. After one minute of ozone exposure, the 1-hydroxypyrene concentration reached its highest level and then was degraded after a longer exposure time. These observations are in very good agreement with the kinetical results presented above, showing that 1-hydroxypyrene was about twice more reactive with ozone than pyrene when adsorbed on silica particles. It also does not present a problem in the (pyrene + O_3) rate constant measurement as 1-hydroxypyrene has a maximum yield of only 0.1%. This is corroborated by the fact that the pyrene concentration decay could be very well fitted by a pseudo-first order kinetics function during the ozone reaction.

The mechanism involved in the formation of phenanthrene-4,5-dicarboxaldehyde is much different from that leading to the formation of 1-hydroxypyrene. The structure of phenanthrene-4,5-dicarboxaldehyde implies the ozonolysis of a C-C double bond, as proposed in Fig. 10. This type of reaction has been extensively investigated in the gaseous phase in the case of alkenes. Firstly, ozone is added to the 4,5-C-C double bond to probably form a Criegee intermediate. Then, the hydrolysis of this intermediate leads to the formation of two aldehydes and to the release of hydrogen peroxide (H_2O_2). Our group previously proposed a similar mechanism for the heterogeneous reaction of phenanthrene leading to the formation of

1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde (Perraudin et al., 2007b). In the same way, phenanthrene-4-carboxaldehyde-5-carboxylic acid could be formed following the same mechanism, but with the release of H₂O instead of H₂O₂. However, note that this compound was not identified in our work.

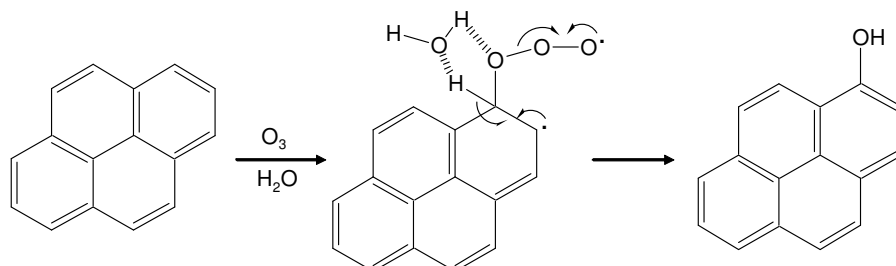


Fig. 8. Mechanism proposed for the heterogeneous reaction between ozone and pyrene, leading to the formation of 1-hydroxypyrene.

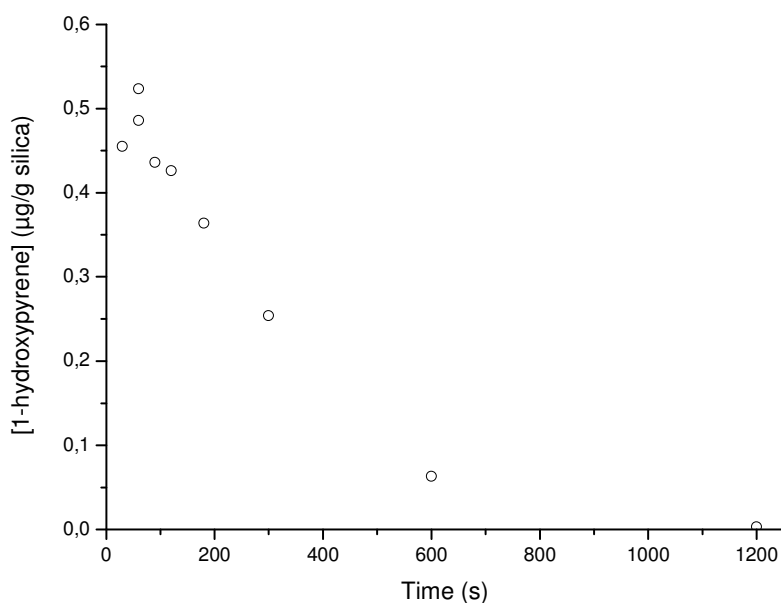


Fig. 9. Variation of 1-hydroxypyrene concentration within ozone exposure time during the reaction of ozone with pyrene adsorbed on silica particles ($[O_3] = 3.2 \times 10^{13}$ molecule cm⁻³).

Concerning the formation of 4-oxapyren-5-one, a ring opening must be involved to form a ring containing an oxygen atom, after condensation and the release of H₂O. The formation of 4-oxapyren-5-one is probably formed after the formation of phenanthrene-4,5-dicarboxaldehyde. This latter may be oxidized by O₃ to finally lead to the formation of 4-oxapyren-5-one, as proposed in Fig. 10.

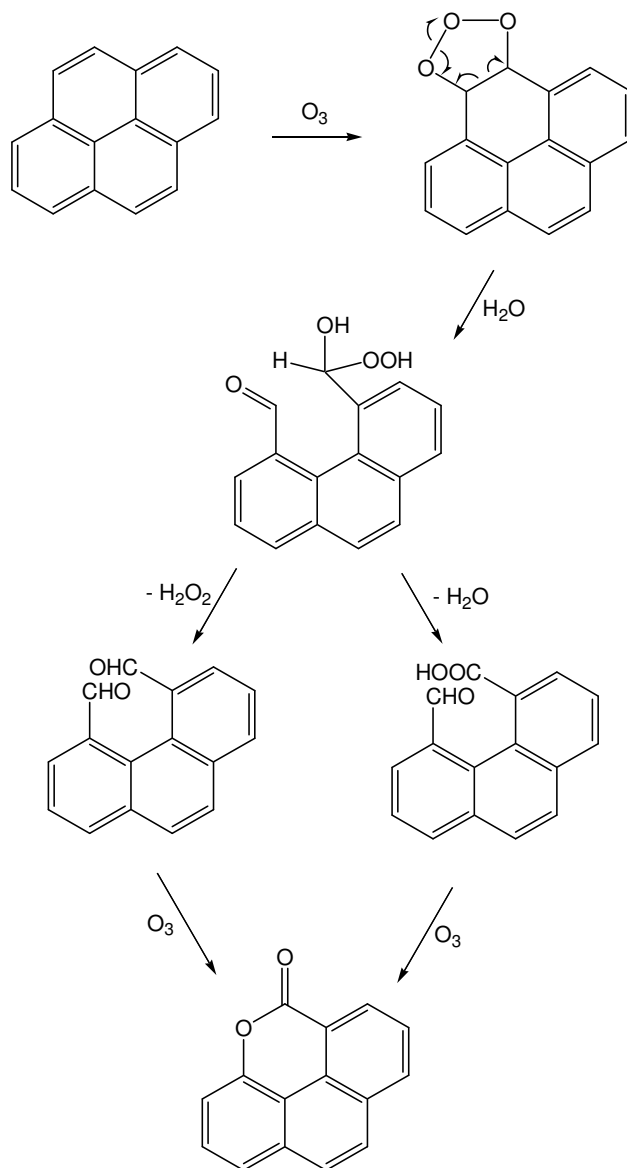


Fig. 10. Mechanism proposed for the heterogeneous reaction of ozone with pyrene leading to the formation of phenanthrene-4,5-dicarboxaldehyde and 4-oxapyren-5-one.

4. Conclusion

In this study, rate constants were measured for the heterogeneous reactions of ozone with pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene adsorbed on silica particles, the rate constant for 1-nitropyrene being also measured in the case of graphite particles. All these reactions took place in a total darkness and at room temperature. The second order rate constants measured in this work showed the strong influence of the substituent present on pyrene: 1-

hydroxypyrene was twice more reactive than pyrene, when 1-nitropyrene was 15 times less reactive than pyrene. These measurements imply that the ozone related atmospheric lifetime of 1-hydroxypyrene is very shorter than that of 1-nitropyrene in an ozone polluted atmosphere. To our knowledge, 1-hydroxypyrene has been detected in the atmosphere only once by Kishikawa et al. (2004), whereas 1-nitropyrene is reported in many field studies (For instance: Ramdahl et al., 1982; Bamford et al., 2003; Albinet et al., 2007). Such observations are consistent with the stability of these compounds showing that 1-hydroxypyrene is very reactive with ozone, which could be an important degradation process (but also with other oxidants like OH), whereas 1-nitropyrene is very stable with ozone, which is probably not the major degradation process for this compound.

Oxidation products were tentatively identified for the heterogeneous reaction of ozone with pyrene. 1-hydroxypyrene, phenanthrene-4,5-dicarboxaldehyde and 4-oxapyren-5-one were identified as oxidation products. Some mechanisms implying carbon or double bond attacks have been proposed to explain their formation. Two other products were also detected but their identification could not be carried through.

In a future work, new analytical developments will be performed in order to identify and quantify oxidation products from the heterogeneous reactions of ozone with 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene, but also with pyrene in order to complete its carbon balance.

Acknowledgments

The authors wish to thank the french National Research Agency, the Aquitaine Region and the PRIMEQUAL 2 Programme of the French Ministry of Ecology and Sustainable Development for financial support.

References

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

- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources. *Science of the Total Environment* 384, 280-292.
- Alebić-Juretić, A., Cvitās, T., Klasinc, L., 1990. Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier. *Environmental Science and Technology* 24, 62-66.
- Allen, J.O., Dookeran, N.M., Taghizadeh, K., Lafleur, A.L., Smith, K.A., Sarofim, A.F., 1997. Measurement of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol. *Environmental Science and Technology* 31, 2064-2070.
- Andersson, E., Lundstedt, S., Tornberg, K., Schnürer, Y., Öberg, L.G., Mattiasson, B., 2003. Incomplete degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil inoculated with wood-rotting fungi and their effect on the indigenous soil bacteria. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22, 1238-1243.
- Atkinson, R. and Aschmann, S.M., 1986. Kinetics of the reactions of naphthalene, 2-methylnaphthalene, and 2,3-dimethylnaphthalene with OH radicals and with O₃ at 295 ± 1 K. *International Journal of Chemical Kinetics* 18, 569-573.
- Atkinson, R. and Aschmann, S.M., 1988. Kinetics of the reactions of acenaphthene and acenaphthylene and structurally-related compounds with OH and NO₃ radicals, N₂O₅ and O₃ at 295 ± 1 K. *International Journal of Chemical Kinetics* 20, 513-539.
- Atkinson, R., Arey, J., 1994. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons : formation of atmospheric mutagens. *Environmental Health Perspective* 102, 117-126.
- Bamford, H.A., Bezabeh, D.Z., Schantz, M.M., Wise, S.A., Baker, J.E., 2003. Determination and comparison of nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons measured in air and diesel particulate reference materials. *Chemosphere* 50, 575-587.
- Barbas, J.T., Sigman, M.E., Dabestani, R., 1996. Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel. *Environmental Science and Technology* 30, 1776-1780.
- Behymer, T.D., Hites, R.A., 1985. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates. *Environmental Science and Technology* 19, 1004-1006.
- Cajthaml, T., Möder, M., Kačer, P., Šašek, V., Popp, P., 2002. Study of fungal degradation products of polycyclic aromatic hydrocarbons using gas chromatography with ion trap mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography A* 974, 213-222.

- Callén, M.S., de la Cruz, M.T., López, J.M., Murillo, R., Navarro, M.V., Mastral, A.M., 2008. Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain). *Chemosphere*, In press.
- Carrico, C.M., Bergin, M.H., Shrestha, A.B., Dibb, J.E., Gomes, L. and Harris, J.M., 2003. The importance of carbon and mineral dust to seasonal aerosol properties in the Nepal Himalaya. *Atmospheric Environment* 37, 2811-2824.
- Cho, A.K., Di Stefano, E., You, Y., Rodriguez, C.E., Schmitz, D.A., Kumagai, Y., Miguel, A.H., Eiguren-Fernandez, A., Kobayashi, T., Avol, E., Froines, J.R., 2004. Determination of four quinones in diesel exhaust particles, SRM 1649a, and atmospheric PM_{2.5}. *Aerosol Science and Technology* 38, 68-81.
- Choi, Y.I., Hong, A., 2007. Ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbon in hexane and water: Identification of intermediates and pathway. *Korean Journal of Chemical Engineering* 24, 1003-1008.
- Collins, J.F., Brown, J.P., Alexeeff, G.V., Salmon, A.G., 1998. Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 28, 45-54.
- Durant, J.L., Lafleur, A.L., Plummer, E.F., Taghizadeh, K., Busby Jr, W.F., Thilly, W.G., 1998. Human lymphoblast mutagens in urban airborne particles. *Environmental Science and Technology* 32, 1894-1906.
- Estève, W., Budzinski, H., Villenave, E., 2004. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO₂ and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1-2 µm calibrated graphite particles. *Atmospheric Environment* 38, 6063-6072.
- Estève, W., Budzinski, H., Villenave, E., 2006. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a. *Atmospheric Environment* 40, 201-211.
- Fan, Z., Kamens, R.M., Jianxin, H. U., Zhang, J., McDow, S., 1996. Photostability of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons on combustion soot particles in sunlight. *Environmental Science and Technology* 30, 1358-1364.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr, J.N., 1986. *Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques*. Wiley Interscience, New York.
- Grosjean, D., Fung, K., Harrison, J., 1983. Interactions of polycyclic aromatic hydrocarbons with atmospheric pollutants. *Environmental Science and Technology* 17, 673-679.

- Gross, S., Bertram, A.K., 2008. Reactive uptake of NO₃, N₂O₅, NO₂, HNO₃, and O₃ on three types of polycyclic aromatic hydrocarbon surfaces. *Journal of Physical Chemistry A* 112, 3104-3113.
- Hakura, A., Shimada, H., Nakajima, M., Sui, H., Kitamoto, S., Suzuki, S., Satoh, T., 2005. Salmonella/human S9 mutagenicity test: a collaborative study with 58 compounds. *Mutagenesis* 20, 217-228.
- IARC, 2008. Air Pollution, Part 1, Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related industrial exposures. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, vol. 92. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- Kamens, R.M., Perry, J.M., Saucy, D.A., 1985. Factors with influence polycyclic aromatic hydrocarbon decomposition on wood smoke particles. *Environment International* 11, 131-136.
- Kamens, R.M., Karam, H., Guo, J., Perry, J.M., Stockburger, L., 1989. The behavior of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environmental Science and Technology* 23, 801-806.
- Kielhorn, J., Wahnschaffe, U., Mangelsdorf, I., 2003. Selected nitro- and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Health Criteria* 229, 480 pp.
- Kishikawa, N., Morita, S., Wada, M., Ohba, Y., Nakashima, K., Kuroda, N., 2004. Determination of hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Analytical Sciences* 20, 129-132.
- König, J., Balfanz, E., Funcke, W., Romanowski, T., 1983. Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter by capillary gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 55, 599-603.
- Kwamena, N.O.A., Thornton, J.A., Abbatt, J.P.D., 2004. Kinetics of surface-bound benzo[a]pyrene and ozone on solid organic and salt aerosols. *Journal of Physical Chemistry A* 108, 11626-11634.
- Kwamena, N.O.A., Earp, M.E., Young, C.J., Abbatt, J.P.D., 2006. Kinetic and product yield study of the heterogeneous gas-surface reaction of anthracene and ozone. *Journal of Physical Chemistry A* 110, 3638-3646.
- Kwok, E.S.C., Harger, W.P., Arey, J., Atkinson, R., 1994. Reactions of gas-phase phenanthrene under simulated atmospheric conditions. *Environmental Science and Technology* 28, 521-527.

- Kwok, E.S.C., Atkinson, R., Arey, J., 1997. Kinetics of the gas-phase reactions of indan, indene, fluorene, and 9,10-dihydroanthracene with OH radicals, NO₃ radicals, and O₃. *International Journal of Chemical Kinetics* 29, 299-309.
- Lane, D., Katz, M., 1977. The photomodification of benzo[a]pyrene, benzo[b]fluoranthene and benzo[k]fluoranthene under simulated atmospheric conditions. In: *Fate of pollutants in the air and water environments, Part 2*. Wiley-Interscience, New York, pp. 137-154.
- Lelièvre, S., Bedjanian, Y., Pouvesle, N., Delfau, J. L., Vovelle, C., Le Bras, G., 2004. Heterogeneous reaction of ozone with hydrocarbon flame soot. *Physical Chemistry Chemical Physics* 6, 1181-1191.
- Letzel, T., Rosenberg, E., Wissiack, R., Grasserbauer, M., Niessner, R., 1999. Separation and identification of polar degradation products of benzo[a]pyrene with ozone by atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry after optimized column chromatographic clean-up. *Journal of Chromatography A* 855, 501–514.
- Moriconi, E.J., O'Connor, W.F., Wallenberg, F.T., 1959. Ozonolysis of polycyclic aromatics. VI. Benz[a]anthracene and Benz[a]anthracene-7,12-dione. Correlation of quinone-hydroquinone oxidation-reduction potentials with the positions of predominant ozone attack. *Journal of the American Chemical Society* 81, 6466-6472.
- Murr, L.E., Bang, J.J., 2003. Electron microscope comparisons of fine and ultra-fine carbonaceous and non-carbonaceous, airborne particulates. *Atmospheric Environment* 37, 4795-4806.
- Ntziachristos, L., Ning, Z., Geller, M. D., Sioutas, C., 2007. Particle concentration and characteristics near a major freeway with heavy-duty diesel traffic. *Environmental Science and Technology* 41, 2223-2230.
- Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2005. Kinetic study of the reactions of NO₂ with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles. *Atmospheric Environment* 39, 6557-6567.
- Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2007a. Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles. *Journal of Atmospheric Chemistry* 56, 57-82.
- Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2007b. Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles. *Atmospheric Environment* 41, 6005-6017.

- Pitts Jr, J.N., Lokensgard, D.M., Ripley, P.S., 1980. 'Atmospheric' epoxidation of benzo[a]pyrene by ozone: formation of the metabolite benzo[a]pyrene-4,5-oxide. *Science* 210, 1347-1349.
- Pitts, J.N. Jr., 1983. Formation and fate of gaseous and particulate mutagens and carcinogens in real and simulated atmospheres. *Environmental Health Perspectives* 47, 115-140.
- Pöschl, U., Letzel, T., Schauer, C., Niessner, R., 2001. Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo[a]pyrene: O₃ and H₂O adsorption, benzo[a]pyrene degradation, and atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry A* 105, 4029-4041.
- Ramdahl, T., Becher, G., Bjorseth, A., 1982. Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particles. *Environmental Science and Technology* 16, 861-865.
- Reyes, C.A., Medina, M., Crespo-Hernandez, C., Cedeno, M.Z., Arce, R., Rosario, O., Steffenson, D.M., Ivanov, I.N., Sigman, M.E., Dabestani, R., 2000. Photochemistry of pyrene on unactivated and activated silica surfaces. *Environmental Science and Technology* 34, 415-421.
- Rodriguez, I., Gali, S., Marcos, C., 2008. Atmospheric inorganic aerosol of a non-industrial city in the centre of an industrial region of the North of Spain, and its possible influence on the climate on a regional scale. *Environmental Geology*, In press.
- Sobanska, S., Coeur, C., Maenhaut, W., Adams, F., 2003. SEM-EDX characterisation of tropospheric aerosols in the Negev desert (Israel). *Journal of Atmospheric Chemistry* 44, 299-322.
- Umbuzeiro, G.A., Franco, A., Martins, M.H., Kummrow, F., Carvalho, L., Schmeiser, H.H., Leykauf, J., Stiborova, M., Claxton, L.D., 2008. Mutagenicity and DNA adduct formation of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH fractions of atmospheric particulate matter from Sao Paulo, Brazil. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 652, 72-80.
- Wang, H., Hasegawa, K., Kagaya, S., 1999. Nitration of pyrene adsorbed on silica particles by nitrogen dioxide under simulated atmospheric conditions. *Chemosphere* 39, 1923-1936.
- Wu, C.H., Salmeen, I., Niki, H., 1984. Fluorescence spectroscopic study of reactions between gaseous ozone and surface-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 18, 603-607.
- Yao, J.-J., Huang, Z.-H., Masten, S.J., 1998. The ozonation of pyrene: pathway and product identification. *Water Research* 32, 3001-3012.

Zeng, Y., Hong, P.K.A., Wavrek, D.A., 2000. Chemical-biological treatment of pyrene. Water research 34, 1157-1172.

Réactions hétérogènes des radicaux OH avec le pyrène et le 1-nitropyrene particulaires d'intérêt atmosphérique

Heterogeneous reactions of OH radicals with particulate-pyrene and 1-nitropyrene of atmospheric interest

Killian MIET, Hélène BUDZINSKI, Eric VILLENAVE

Article soumis prochainement à *Chemosphere*

Résumé

La réactivité hétérogène des radicaux OH avec le pyrène et le 1-nitropyrene (1-NP) adsorbés sur des particules modèles a été étudiée à l'aide d'un réacteur à écoulement, en présence d'un large excès de NO₂. Le graphite a été choisi comme simple modèle de particules carbonées, alors que la silice a été sélectionnée comme modèle de l'aérosol atmosphérique minéral. Les composés ont été extraits des particules par fluide pressurisé (PFE) et les concentrations déterminées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM). Les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre ont été déterminées à partir de la simulation de la décroissance des points expérimentaux, correspondant à la concentration particulaire restante en fonction du temps d'exposition à l'oxydant. Les constantes de vitesse ont été mesurées à température ambiante : $(8,2 \pm 2,4) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $(3,1 \pm 0,8) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $(2,7 \pm 0,7) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectivement pour les réactions des radicaux OH avec le pyrène et le 1-NP adsorbés sur de la silice, et le 1-NP adsorbé sur le graphite, en présence d'une concentration en NO₂ de $2,7 \times 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$, permettant ainsi de comparer leurs réactivités relatives.

Abstract

The heterogeneous reactivity of OH radicals with pyrene and 1-nitropyrene (1-NP) adsorbed on model particles has been investigated using a discharge flow reactor, in the presence of a large excess of NO₂. Graphite was chosen as a simple model of carbonaceous particles, whereas silica was chosen as a representative surrogate of mineral atmospheric aerosol. Compounds were extracted from particles using pressurised fluid extraction (PFE) and concentration measurements were performed using gas chromatography / mass spectrometry (GC/MS). Pseudo-first order rate constants were obtained from the fit of the experimental decay of particulate polycyclic compound concentrations versus reaction time. Rate constants of $(8.2 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $(3.1 \pm 0.8) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $(2.7 \pm 0.7) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ were measured at room temperature, for reactions of OH radicals with respectively pyrene, 1-NP, both adsorbed on silica, and 1-NP adsorbed on graphite, in the presence of a NO₂ concentration of $2.7 \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$, allowing to compare their relative reactivity.

1. Introduction

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are an important class of pollutants widely distributed in the environment. These compounds are mainly released into the atmosphere during incomplete combustion of organic matter and fossil fuel. They are semivolatiles leading to a partition between the gaseous- and the particulate-phases. Thus, low molecular weight PAHs (until four rings) are present mainly in the gaseous form whereas high molecular weight PAHs (more than four rings) are mostly adsorbed to solid surfaces (Callén et al., 2008). Once emitted into the troposphere, these compounds may be degraded by atmospheric oxidants such as hydroxyl radical (OH), ozone (O₃), nitrogen oxides (NO_x), nitric acid (HNO₃) or sulphur oxides (SO_x). These reactions constitute an important degradation process for PAHs in the atmosphere (Pitts et al., 1985; Arey et al., 1986; Zielinska et al., 1986; Atkinson et al., 1990; Perraudin et al., 2005 and 2007; Atkinson and Arey, 2007) and a source of more mutagenic and toxic compounds, such as nitrated and oxygenated PAHs (Pitts, 1983; Atkinson et al., 1994; Umbuzeiro et al., 2008). Such compounds are not taken into account for in the global PAH toxicity and their fate is still very few documented.

Reactions between OH radicals and gas-phase PAHs have extensively been studied in the past: numerous low molecular PAHs bearing two (naphthalene, biphenyl...), three (phenanthrene, anthracene...) or four rings (fluoranthene, pyrene...) have been investigated, mainly in smog chambers (Atkinson et al., 1984; Biermann et al., 1985; Atkinson et al. 1990; Kwok et al., 1994; Helmig and Harger, 1994; Bunce et al., 1997; Kwok et al., 1997; Sasaki et al., 1997; Brubaker and Hites, 1998; Kameda et al., 2005). In most cases, these reactions are very fast (with rate constants from about 10⁻¹⁰ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ for anthracene to 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ for fluoranthene), showing that OH reaction is the main degradation pathway for PAHs in the troposphere. In contrast, heterogeneous reactions between OH radicals and PAHs adsorbed on particles are very few documented, leading to a lack of information concerning both kinetics and oxidation products, and thus the importance of such reactions, even if a large part of PAHs is present in the particulate phase. Bertram et al. (2001) studied the heterogeneous reactivity of OH with a monolayer of pyrene adsorbed on Pyrex, showing a reaction probability greater than 0.1. This measurement demonstrated that OH radicals may react with pyrene in the condensed phase. In our group (Estève et al., 2003, 2004 and 2006), we showed that phenanthrene adsorbed on Pyrex surface, PAHs adsorbed on graphite

particles and PAHs present in diesel particulate exhaust (NIST SRM 1650a) may fastly react with OH, demonstrating the importance of such reactions in the particulate PAHs degradation. Such reactions remained few documented, particularly in the case of oxygenated and nitrated PAHs, where the only study concerning substituted PAHs (for 1- and 2-nitronaphthalenes, and 1,4-naphtoquinone) was performed in the gas-phase by Atkinson et al. (1989).

The aim of this work was to study the heterogeneous reactions of OH radicals with pyrene and 1-nitropyrene (1-NP) adsorbed onto particles, using a flow-tube adapted to gas/solid reactions, in the absence of light. Compounds concentrations vs. OH exposure time were measured off-line by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).

Pyrene and 1-nitropyrene were selected as they have already been detected in atmospheric particulate matter (Albinet et al., 2006 and 2007). Because of the complexity of natural particles, two models have been chosen: silica and graphite. Silica was used as a proxy for mineral particles, silica being one of the most frequent elements in inorganic particles with aluminium and calcium (Harrison and Yin, 2000; Carrico et al., 2003; Rodríguez et al., 2008). Furthermore, silica was already previously used as model particles in many works on the photodegradation or on the heterogeneous reactivity of PAHs (Wu et al., 1984; Behymer and Hites, 1985; Alebić-Juretić et al., 1990; Barbas et al., 1996; Wang et al., 1999; Perraudin et al., 2005 and 2007), but never in studies of OH radical reactions. Graphite was selected to model carbonaceous particles because elemental carbon can represent an important fraction of the total particulate content of such particles (Murr and Bang, 2003; Ntziachristos et al., 2007). Some previous experimental studies were also performed by our group on graphite particles as a carrier for PAHs when submitted to O₃ (Perraudin et al., 2007), but also to NO, NO₂ and OH radicals (Estève et al., 2004). It was particularly demonstrated that graphite was a good model to represent carbonaceous particles like for instance diesel soot particles (Estève et al., 2006).

2. Experimental section

2.1. Preparation and analysis of particulate pyrene and 1-nitropyrene

Particles used in this study were either silica IT70-5 particles, supplied by Interchim (average particle diameter of 5 µm, average pore diameter of 70 Å and specific surface area

500 m² g⁻¹) and/or graphite powder supplied by Aldrich (1 – 2 µm calibrated diameter and specific surface area of (13.2 ± 0.1) m² g⁻¹). All these particles have been selected because of their well-defined granulometric properties.

Particles were first cleaned by ultrasonication in dichloromethane (For residue and pesticides analysis, Acros Organics), in order to eliminate all undesirable compounds which could interfere with GC/MS analysis. Extracts of cleaned particles were further analyzed by GC/MS and no difference was found between extracts and the corresponding blank without particles.

Pyrene (≥ 99%, Fluka) and 1-nitropyrene (99%, Aldrich) were individually coated onto silica particles, and also on graphite particles for 1-nitropyrene, by liquid-solid adsorption. Solutions of studied compounds were prepared by dissolving their crystals in dichloromethane and particles were introduced in this solution. Solvent was then evaporated slowly by low heating (T = 35 °C) at atmospheric pressure using a rotary evaporator. Pyrene or 1-NP concentrations coated on particles were about 500 µg g⁻¹. Coated particles were stored at room temperature in amber glass flasks to prevent from any photodegradation.

Pyrene and 1-nitropyrene were extracted from particles using pressurised fluid extraction (ASE 200, Dionex). Extractions were performed using dichloromethane for silica particles (P = 100 bars, T = 100 °C, heat time of 5 min and 2 static extraction cycles of 8 min) whereas toluene (HPLC Grade, Scharlau) was used in the case of graphite particles (P = 130 bars, T = 130 °C and heat time of 5 min with 2 static extraction cycles of 8 min). Then, extracts were evaporated in the ASE extract-collecting vials and changed to isooctane (2,2,4-trimethyl pentane, HPLC Grade, Scharlau) using a vacuum evaporation system (Rapidvap, Labconco), with the following parameters: 70%, 900 mbar, 50 °C during 20 min for dichloromethane extracts and 35%, 280 mbar, 80 °C during 45 min for toluene extracts.

Pyrene and 1-nitropyrene concentrations were measured using internal standards, respectively fluoranthene d10 (99.2%, MSD isotopes) and 1-nitropyrene d9 (> 99%, CDN Isotopes), added just before the extraction step. These standards were also quantified by one syringe standard, pyrene d10 (98%, MSD isotopes), added just before the full analytical procedure to measure internal standard losses that may possibly occur.

One microliter portion of each sample was analyzed by gas chromatography (HP model series 6890 Gas Chromatograph, Agilent Technologies) / mass spectrometry (HP model 5973 mass selective detector, Agilent Technologies) in the electron impact mode (70 eV). The capillary column was a 30 m × 0.25 mm ID × 0.25 μm film thickness (HP-5MS, Hewlett Packard). The split/splitless injector was programmed as follows: purge delay for 60 s, purge flow at 60 mL min⁻¹, 25 psi pulse during 60 s and temperature at 270 °C. The temperature program was 70 °C during 2 min up to 300 °C at a rate of 10 °C min⁻¹ and held at 300 °C during 5 min. The carrier gas was helium (He 99.9999+% purity, Linde Gas) at a constant flow rate of 1 mL min⁻¹. The interface temperature was kept at 280 °C during analysis. Analysis was performed in the selected ion monitoring (SIM) mode (dwell time = 100 ms, number of cycles per second = 1.16 and electron multiplier voltage = 2400 ± 50 V).

2.2. Analytical procedure validation

In order to validate the analytical procedure, a particular attention was focused on the extraction efficiencies. Thus, internal standard recovery experiments were performed showing values close to 100% for both silica and graphite particles, within uncertainties. The high efficiency of internal standard extraction allowed to well characterize particulate concentrations: (439 ± 5) μg g⁻¹ for pyrene adsorbed on silica (N = 15), and (490 ± 6) μg g⁻¹ and (416 ± 6) μg g⁻¹ for 1-nitropyrene adsorbed on respectively silica (N = 10) and graphite (N = 10) particles.

2.3. Experimental setup

The experimental setup used in this work was similar to that previously used in our laboratory to study heterogeneous reactivity (Estève et al., 2003 and 2004). Therefore, it will be only dealt with briefly here. It consisted mainly of a movable injector (1 cm inside diameter/60 cm long quartz tube) sliding in a main reactor (2.4 cm inside diameter/48 cm long Pyrex tube). Gases were introduced in the main reactor through the injector, which was wall-coated inside with halocarbon wax (Halocarbon Products Corporation, series 1500) in order to minimize possible heterogeneous radical recombinations on the walls. Gas flows were regulated using calibrated mass flow controllers (FC260 and FC2900 Mykrolis). The reactor pressure was regulated by a two-stage primary pump (Alcatel T2060) and monitored with a

capacitance gauge (Edwards Barocel 600, 0-10 Torr). Total pressure was held at (1.8 ± 0.1) Torr during all experiments. Total flow in the reactor was approximately 1 L min^{-1} and was characterized to be laminar according to the Reynolds number.

OH radicals were generated at the upstream of the moveable injector by the fast reaction between nitrogen dioxide (5% NO_2 in Helium 99.995% purity, Alphagaz, Air liquide) and a hydrogen atom, produced by hydrogen impurities from helium (Alphagaz 1, Air liquide), the main carrier gas, passing through an 80 W microwave discharge (Raitek LRE 300, 2450 MHz). In order to convert stoichiometrically all H atoms produced by the discharge into OH radicals, NO_2 concentration was always used in a large excess during experiments, i.e. at $2.7 \times 10^{13} \text{ molecules cm}^{-3}$.

OH radicals were detected in the reactor by light induced fluorescence (LIF) using the $\text{A}^2\Sigma^+ \leftarrow \text{X}^2\Pi$ transition. The radical excitation, by a dye laser (Quantel TLV IV) pumped by a Nd:YAG laser (Quantel YG 481C) system, was set on the Q1/R1 lines of $(\text{A}^2\Sigma^+, v' = 1) \leftarrow (\text{X}^2\Pi, v = 0)$ transition at 282 nm. The resulting fluorescence, corresponding to $(\text{A}^2\Sigma^+, v' = 1) \rightarrow (\text{X}^2\Pi, v = 1)$ and $(\text{A}^2\Sigma^+, v' = 0) \rightarrow (\text{X}^2\Pi, v = 0)$ transitions, respectively at 314 and 309 nm, was focused with a biconvex lens on a photomultiplier after being filtered with an interferential filter (Oriol 5703: $(310 \pm 10) \text{ nm}$). The signal was monitored using a digital oscilloscope (Tektronix 2439).

About 5 mg of particles were uniformly distributed using a sieve (45 mm diameter, 100 μm , Sigma-Aldrich) on a glass fibre filter (QF/F 47 mm diameter, Whatman) previously cleaned by ultrasonication in dichloromethane and heated at 723 K. Particles were weighted before and after reaction using a calibrated balance (TR-64, Denver Instrument Company) with a mass precision of $\pm 0.1 \text{ mg}$ (about 2% of the sample mass). Finally, the filter was placed inside the main reactor and exposed to the gas mixture containing oxidants.

2.4. Data analysis

For each experiment, the kinetic information was obtained by monitoring the remaining concentration of pyrene or 1-nitropyrene versus exposure time to OH and/or NO_2 . Experimental data points were fitted by a simple mono-exponential function allowing to determine pseudo-first-order rate constants for each reaction, using non linear least square fitting. In order to obtain the kinetic data corresponding to the only reaction with OH, pseudo-

first order rate constants of NO₂ reactions, measured by our group in a previous work (Miet et al., 2008), were subtracted to those measured in this work for the total exposition of pyrene (or 1-nitropyrene) to OH + NO₂ mixtures, at the same NO₂ concentration.

2.5. Uncertainties

Statistical errors (on particles weighting, on standard solution weighting, on chromatographic peak integration, and on GC/MS measurements) were evaluated by the standard deviation on the exponential coefficient obtained from the non-linear least square fit of the experimental points. The uncertainty on pseudo-first order rate constants was about 10% for all experiments.

3. Results and discussion

3.1. Desorption study

Desorption experiments of pyrene and 1-nitropyrene from the particles were performed before the kinetics experiments, using the same conditions as those used for the oxidation reactions (total darkness, He flow = 1 L min⁻¹) but without OH and/or NO₂. Such experiments allowed to be sure that compound decays were only due to the reactions with oxidants. Results are presented in Fig. 1 for pyrene adsorbed on silica particles and in Fig. 2 for 1-nitropyrene adsorbed on silica and graphite particles. Compound concentrations measured in these conditions were not significantly different from those obtained when particles were extracted and analysed directly, without being introduced in the reactor. Desorptions of pyrene and 1-nitropyrene during experiments were therefore considered as negligible under our experimental conditions.

3.2. Reaction of OH radicals with pyrene and 1-nitropyrene adsorbed on particles

The kinetics of the heterogeneous reaction between OH radicals and pyrene adsorbed on silica particles were investigated by monitoring normalised concentrations of pyrene decay as a function of He/OH/NO₂/NO exposure time. As shown in Fig. 1, a complete degradation was observed after a sufficient exposure time to OH, in the presence of NO₂, allowing to consider this reaction as total. Heterogeneous reaction of OH (in the presence of NO₂) with

pyrene adsorbed on silica particles was compared in Fig. 1 to that of NO_2 measured in the same conditions in a previous work by our group (Miet et al., 2008). Both reactions were performed in the same conditions at a constant NO_2 concentration of 2.7×10^{13} molecule cm^{-3} , allowing to subtract the NO_2 contribution to the total pyrene decay and therefore extract the kinetic information of the only reaction with OH. The pseudo-first order rate constant obtained for the heterogeneous reaction of OH with pyrene adsorbed on silica particles was finally $(8.2 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at room temperature.

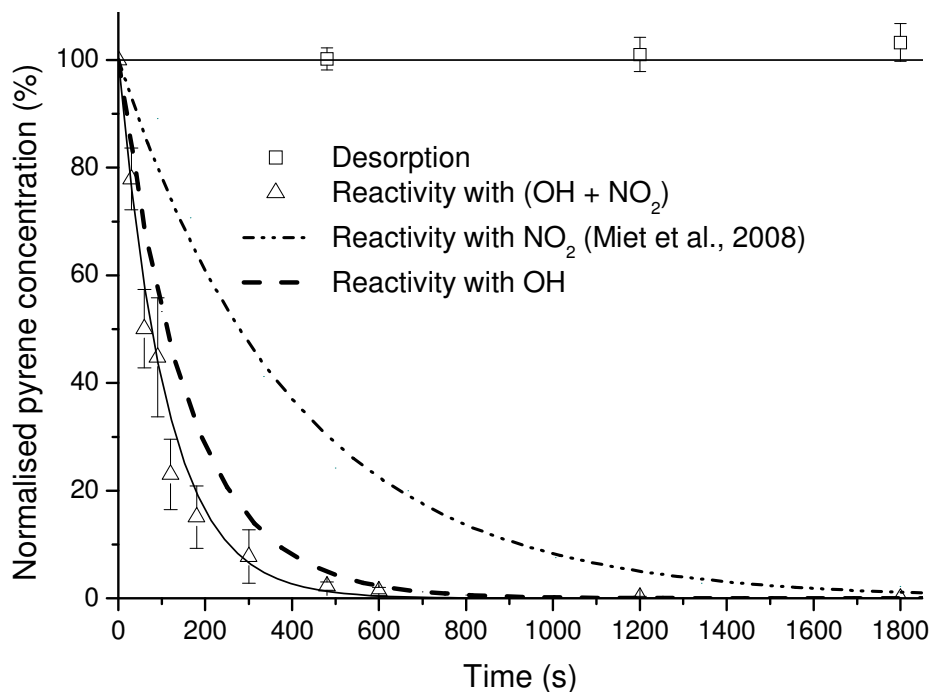


Fig. 1. Experimental decays corresponding to the normalised concentration of pyrene adsorbed on silica particles as a function of time (squares: loss by desorption; triangles: loss by $(\text{OH} + \text{NO}_2)$ reactions; dash-dot-dot line: loss by NO_2 reaction (from Miet et al., 2008); dashed line: loss by only OH reaction). This figure presents all the experimental points measured for a NO_2 concentration of 2.7×10^{13} molecule cm^{-3} . Error bars represent 1 standard deviation ($n = 3$).

If it was not possible to calibrate OH concentration in this work and therefore to propose a second order rate constant for this reaction, this relative kinetic data allow to compare the heterogeneous reactivity of OH measured with 1-nitropyrene in the same conditions.

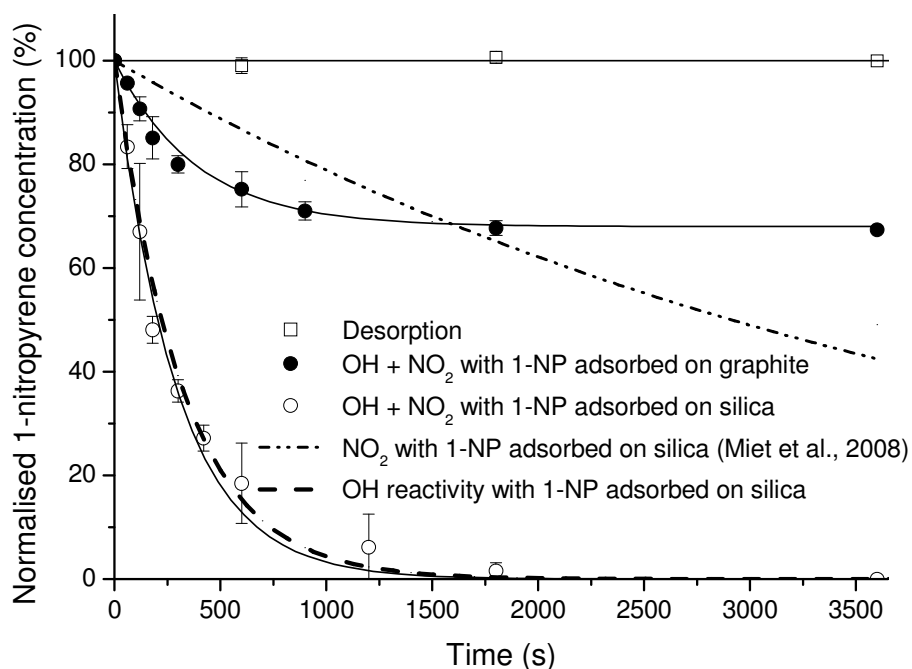


Fig. 2. Experimental decays corresponding to the normalised concentration of 1-nitropyrene as a function of time (squares: loss by desorption; white circles: loss of 1-nitropyrene adsorbed on silica particles by (OH + NO₂) reactions; black circles: loss of 1-nitropyrene adsorbed on graphite particles by (OH + NO₂) reactions; dash-dot-dot line: loss of 1-nitropyrene adsorbed on silica particles by NO₂ reaction; dashed line: loss of 1-nitropyrene adsorbed on silica particles by only OH reaction). This figure presents all the experimental points measured for a NO₂ concentration of 2.7×10^{13} molecule cm⁻³. Error bars represent 1 standard deviation (n = 3).

The heterogeneous reactivity of OH with 1-nitropyrene adsorbed on silica particles was investigated similarly to that of pyrene. As seen in Fig. 2, no more 1-nitropyrene was detected after a sufficient exposure time to OH. The fit of the experimental data points allowed to determine the following pseudo-first order rate constant for the (OH + 1-nitropyrene) reaction: $(3.1 \pm 0.8) \times 10^{-3}$ s⁻¹ in the case of silica particles. The reactivity of 1-nitropyrene was also studied in the same conditions but adsorbed on graphite particles, in order to evaluate the influence of the solid carrier. This experiment showed in Fig. 2 that 1-nitropyrene was not completely degraded, whatever the oxidant exposure time. After 1800 s of reaction with OH, normalised 1-nitropyrene concentrations reached a plateau equals to 67%, meaning that only 33% of the initial total particulate 1-nitropyrene amount present on graphite was really available to the reaction. Such a plateau has already been observed for carbonaceous particles in previous studies concerning the PAH reactivity whatever the

oxidant (O_3 , OH or NO_2) (Lane and Katz, 1977; Estève et al., 2004 and 2006; Perraudin et al., 2007). Nevertheless, a pseudo-first order rate constant for the OH reaction could be derived from experimental data for 1-nitropyrene adsorbed on graphite particles: $(2.7 \pm 0.7) \times 10^{-3} s^{-1}$, the plateau being shifted for the fit. This value is similar within uncertainties to that determined for 1-nitropyrene when adsorbed on silica particles, showing that 1-nitropyrene degradation is not dependent from the nature of the particles used in the present study.

The comparison between the rate constant determined for the reactions of OH with 1-nitropyrene adsorbed on silica particles with that obtained for pyrene on the same particles allows to demonstrate that pyrene is around 2.5 more reactive than 1-nitropyrene with OH. Such a result is very interesting considering the global fate of pyrene and its oxidation products in the atmosphere.

3.3. Oxidation product study

The investigation of oxidation products was performed for both pyrene and 1-nitropyrene reactions by GC-MS in the scan mode.

The chromatograms presented only two peaks in the case of the pyrene oxidation with OH in the presence of NO_2 . A comparison of the corresponding mass spectra with those reported from the mass spectra library (NIST 98, HP Mass Spectral Libraries, 1998) allowed the identification of these compounds: 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene. Both compounds were the only oxidation products detected and identified in this work.

1-hydroxypyrene was quantified to a low concentration of about 0.02%, at its maximum yield, whereas 1-nitropyrene maximum yield was much higher at 33%. These measurements show the importance of the further role of NO_2 in our system. Previous studies, especially performed in the gas-phase, reported that the reaction of pyrene with OH in the presence of NO_2 leads to the formation not of 1-nitropyrene but 2-nitropyrene. 1-nitropyrene has already been detected in numerous combustion samples as a product directly formed during combustion processes, nitrogen oxides being simultaneously generated with pyrene (Bezabeh et al., 2003; Albinet et al., 2006). On the other hand, 2-nitropyrene has also been measured in many atmospheric samples, whereas it was not present in samples from direct combustion processes, due to its main way of formation involving an OH radical initiated reaction of pyrene, followed by a reaction with nitrogen oxides (Pitts Jr., J.N. et al., 1985;

Ramdahl et al., 1986; Atkinson et al., 1994; Albinet et al., 2007). Unfortunately, 2-nitropyrene was not detected as expected in our work.. It is possible that 2-nitropyrene was formed but at too low concentrations to be detected using our analytical procedure. Further developments will be needed to explain our observations.

Concerning the reactions of 1-nitropyrene, no oxidation products was detected , whatever the solid carrier. Contrary to the case of the 1-nitropyrene reaction with NO_2 (Miet et al., 2008), dinitropyrenes were not identified as oxidation products, showing that direct nitration of 1-nitropyrene is negligible compared to pyrene, in the presence of OH radical.

4. Conclusion

In this work, the heterogeneous reactivity of OH radicals was investigated with pyrene adsorbed on silica particles and with 1-nitropyrene adsorbed on both silica and graphite particles. NO_2 reactions have been accounted in our system to analyse the pyrene and 1-nitropyrene degradation processes due to the way used to produce OH radicals (NO_2 being in large excess). It has been demonstrated that pyrene is around 2.5 more reactive than 1-nitropyrene with OH, whatever the nature of the particle.

The determination of oxidation products conducted by GC/MS allowed to determine 1-hydroxypyrene, with a low yield, and 1-nitropyrene as products for the heterogeneous reaction of OH with pyrene. 2-nitropyrene was not detected whereas it was highly suspected to be formed by the OH radical-initiated reaction of pyrene in the presence of NO_2 . Concerning the heterogeneous reactivity of 1-nitropyrene, no oxidation product could unfortunately be detected, whatever the particle used (silica or graphite). Future analytical developments will be necessary to propose complete oxidation mechanisms for these reactions.

Acknowledgements

The authors wish to thank the french National Research Agency, the Aquitaine Region and the PRIMEQUAL 2 Programme of the French Ministry of Ecology and Sustainable Development for financial support.

References

- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2006. Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation. *Journal of Chromatography A* 1121, 106-113.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources. *Science of the Total Environment* 384, 280-292.
- Alebić-Juretić, A., Cvitās, T., Klasinc, L., 1990. Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier. *Environmental Science and Technology* 24, 62-66.
- Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R., Winer, A.M., Ramdahl, T., Pitts, J.N. Jr, 1986. The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x. *Atmospheric Environment* 20, 2339-2345.
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., Pitts Jr., J.N., 1984. Kinetics of the reactions of naphthalene and biphenyl with OH radicals and with O₃ at 294 ± 1 K. *Environmental Science and Technology* 18, 110-113.
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., Arey, J., Zielinska, B., 1989. Gas-phase atmospheric chemistry of 1- and 2-nitronaphthalene and 1,4-naphthoquinone. *Atmospheric Environment* 23, 2679-2690.
- Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B., Aschmann, S.M., 1990. Kinetics and nitro-products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene-d₈, fluoranthene-d₁₀, and pyrene. *International Journal of Chemical Kinetics* 22, 999-1014.
- Atkinson, R., Arey, J., 1994. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons : formation of atmospheric mutagens. *Environmental Health Perspective* 102, 117-126.
- Atkinson, R., Arey, J., 2007. Mechanisms of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons and PAHs with OH and NO₃ radicals. *Polycyclic Aromatic Compounds* 27, 15-40.

- Behymer, T.D., Hites, R.A., 1985. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates. *Environmental Science and Technology* 19, 1004-1006.
- Bezabeh, D.Z., Bamford, H.A., Schantz, M.M., Wise, S.A., 2003. Determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate-related standard reference materials by using gas chromatography/mass spectrometry with negative ion chemical ionization. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375, 381-388.
- Biermann, H.W., Leod, H.M., Atkinson, R., Winer, A.M., Pitts Jr, J.N., 1985. Kinetics of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with naphthalene, phenanthrene, and anthracene. *Environmental Science and Technology* 19, 244-248.
- Bertram, A.K., Ivanov, A.V., Hunter, M., Molina, L.T., Molina, M.J., 2001. The reaction probability of OH on organic surfaces of tropospheric interest. *Journal of Physical Chemistry A* 105, 9415-9421.
- Brubaker Jr, W.W., Hites, R.A., 1998. OH reaction kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Journal of Physical Chemistry A* 102, 915-921.
- Bunce, N.J., Liu, L., Zhu, J., Lane, D.A., 1997. Reaction of naphthalene and its derivatives with OH radicals in the gas phase. *Environmental Science and Technology* 31, 2252-2259.
- Callén, M.S., de la Cruz, M.T., López, J.M., Murillo, R., Navarro, M.V., Mastral, A.M., 2008. Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain). *Chemosphere*, In press.
- Carrico, C.M., Bergin, M.H., Shrestha, A.B., Dibb, J.E., Gomes, L. and Harris, J.M., 2003. The importance of carbon and mineral dust to seasonal aerosol properties in the Nepal Himalaya. *Atmospheric Environment* 37, 2811-2824.
- Estève, W., Budzinski, H., Villenave, E., 2003. Heterogeneous reactivity of OH radicals with phenanthrene. *Polycyclic Aromatic Compounds* 23, 441-456.
- Estève, W., Budzinski, H., Villenave, E., 2004. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO₂ and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1-2 µm calibrated graphite particles. *Atmospheric Environment* 38, 6063-6072.
- Estève, W., Budzinski, H., Villenave, E., 2006. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a. *Atmospheric Environment* 40, 201-211.

- Harrison, R.M., Yin, J., 2000. Particulate Matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *The Science of the Total Environment* 249, 85-101.
- Helmig, D., Harger, W.P., 1994. OH radical-initiated gas-phase reaction products of phenanthrene. *The Science of The Total Environment* 148, 11-21.
- Kwok, E.S.C., Harger, W.P., Arey, J., Atkinson, R., 1994. Reactions of gas-phase phenanthrene under simulated atmospheric conditions. *Environmental Science and Technology* 28, 521-527.
- Kameda, T., Asano, K., Inazu, K., Hisamatsu, Y., Takenaka, N., Bandow, H., 2005. A novel technique to determine the rate constants for the gas-phase reactions of low-volatile compounds with OH radical using a relative-rate method in CCl₄ liquid phase-system. *Chemistry Letters* 34, 758-759.
- Kwok, E.S.C., Atkinson, R., Arey, J., 1997. Kinetics of the gas-phase reactions of indan, indene, fluorene, and 9,10-dihydroanthracene with OH radicals, NO₃ radicals, and O₃. *International Journal of Chemical Kinetics* 29, 299-309.
- Lane, D.A., Katz, M., 1977. The photomodification of benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene and benzo(k)fluoranthene under simulated atmospheric conditions. In: *Fate of pollutants. I. The air and water environments*, pp. 137-154. Wiley-Interscience, New York.
- Miet, K., Budzinski, H., Villenave, E., 2008. Heterogeneous reactivity of pyrene and 1-nitropyrene with NO₂: Kinetics, product yields and mechanism. Submitted to *Atmospheric Environment*.
- Murr, L.E., Bang, J.J., 2003. Electron microscope comparisons of fine and ultra-fine carbonaceous and non-carbonaceous, airborne particulates. *Atmospheric Environment* 37, 4795-4806.
- Ntziachristos, L., Ning, Z., Geller, M. D., Sioutas, C., 2007. Particle concentration and characteristics near a major freeway with heavy-duty diesel traffic. *Environmental Science and Technology* 41, 2223-2230.
- Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2005. Kinetic study of the reactions of NO₂ with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles. *Atmospheric Environment* 39, 6557-6567.
- Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2007. Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles. *Journal of Atmospheric Chemistry* 56, 57-82.
- Pitts, J.N. Jr., 1983. Formation and fate of gaseous and particulate mutagens and carcinogens in real and simulated atmospheres. *Environmental Health Perspectives* 47, 115-140.

- Pitts Jr., J.N., Sweetman, J.A., Zielinska, B., Winer, A.M., Atkinson, R., 1985. Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate organic matter: Evidence for atmospheric reactions. *Atmospheric Environment* 19, 1601-1608.
- Ramdahl, T., Zielinska, B., Arey, J., Atkinson, R., Winer, A.M., Pitts Jr, J.N., 1986. Ubiquitous occurrence of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in air. *Nature* 321, 425-427.
- Rodríguez, I., Galí, S., Marcos, C., 2008. Atmospheric inorganic aerosol of a non-industrial city in the centre of an industrial region of the north of Spain, and its possible influence on the climate on a regional scale. *Environmental Geology*, In press.
- Sasaki, J., Aschmann, S.M., Kwok, E.S.C., Atkinson, R., Arey, J., 1997. Products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene. *Environmental Science and Technology* 31, 3173-3179.
- Umbuzeiro, G.A., Franco, A., Martins, M.H., Kummrow, F., Carvalho, L., Schmeiser, H.H., Leykauf, J., Stiborova, M., Claxton, L.D., 2008. Mutagenicity and DNA adduct formation of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH fractions of atmospheric particulate matter from Sao Paulo, Brazil. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 652, 72-80.
- Wang, H., Hasegawa, K., Kagaya, S., 1999. Nitration of pyrene adsorbed on silica particles by nitrogen dioxide under simulated atmospheric conditions. *Chemosphere* 39, 1923-1936.
- Wu, C.H., Salmeen, I., Niki, H., 1984. Fluorescence spectroscopic study of reactions between gaseous ozone and surface-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 18, 603-607.
- Zielinska, B., Arey, J., Atkinson, R., Ramdahl, T., Winer, A.M., Pitts Jr, J.N., 1986. Reaction of dinitrogen pentoxide with fluoranthene. *Journal of the American Chemical Society* 108, 4126-4132.

*Réactions atmosphériques de la 9,10-anthraquinone
adsorbée sur des particules modèles*

*Atmospheric reactions of 9,10-anthraquinone
adsorbed on model particles*

Killian MIET, Hélène BUDZINSKI, Eric VILLENAVE

Article soumis prochainement à *Atmospheric Environment*

Résumé

La 9,10-anthraquinone est un HAP oxygéné qui est présent principalement en phase particulaire dans l'atmosphère. Ce composé a été détecté et mesuré dans de nombreux échantillons atmosphériques, confirmant son intérêt atmosphérique. Dans ce travail, les processus d'oxydation de la 9,10-anthraquinone ont été étudiés pour mieux connaître le devenir de ce composé une fois émis dans l'atmosphère. La 9,10-anthraquinone, étudiée adsorbée sur des particules de silice, a montré aucune réactivité avec l'ozone et le dioxyde d'azote, alors qu'avec le radical OH elle était réactive. Cette dernière réaction a mené à la formation de la 1-hydroxy-9,10-anthraquinone, un produit d'oxydation reconnu comme possible cancérigène pour les humains. Cette étude a montré que les réactions avec l'ozone et le dioxyde d'azote ne contribuent pas à la dégradation atmosphérique de la 9,10-anthraquinone, alors que les réactions avec le radical OH pourraient constituer un important processus de dégradation.

Abstract

9,10-anthraquinone is an oxygenated PAH which exists mainly in the particulate phase in the atmosphere. This compound has been detected and measured in numerous atmospheric samples, showing its atmospheric interest. In this work, chemical oxidation processes of 9,10-anthraquinone have been investigated to better know the fate of this compound once emitted in the atmosphere. 9,10-anthraquinone, studied adsorbed on silica particles, showed no reactivity with ozone and nitrogen dioxide, when the reaction with OH was efficient. This latter reaction led to the formation of 1-hydroxy-9,10-anthraquinone, an oxidation product recognized as possibly carcinogenic to humans. This study showed that reactions with ozone and nitrogen dioxide are unlikely to contribute to atmospheric degradation of 9,10-anthraquinone, whereas reactions with hydroxyl radical could constitute an important degradation process.

1. Introduction

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and their derivatives are organic compounds that are widely distributed in the environment. These compounds are mainly emitted into the atmosphere as by-products of organic matter and fossil fuel incomplete combustion (automobile fuel combustion, wood burning...). For the most part, PAHs have an anthropogenic origin in the atmosphere and once emitted they are present in both gaseous form and adsorbed to particles, depending on the volatility of the PAH species. Low molecular weight compounds exist mainly in the gas phase, whereas PAHs bearing five fused rings or more are predominately adsorbed onto particulate matter (Odabasi et al., 1999; Callén et al., 2008).

PAHs have been extensively studied in the gaseous phase (Pitts Jr, 1983; Atkinson and Arey, 1994; Brubaker Jr and Hites, 1998; Atkinson and Arey, 2007) and adsorbed to particles with atmospheric oxidants (Pitts Jr et al., 1985; Estève et al., 2004; Perraudin et al., 2005 and 2007a; Atkinson and Arey, 2007; Gross and Bertram, 2008). However, concerning oxidation products which can be more toxic than parent compounds, there is a lack of data concerning their fate. Nitrated and oxygenated PAHs are often detected in environmental samples (Castells et al., 2003; Albinet et al., 2007) as compounds directly emitted during combustion processes, but also as oxidation products formed in the atmosphere by photodegradation or reactions of PAHs with oxidants (NO_x, OH, O₃, SO_x). Among such compounds, quinones are often detected in atmospheric aerosol samples (König et al., 1983; Lewis et al., 1995; Allen et al., 1997; Cho et al., 2004; Shimmo et al., 2004; del Rosario Sienna and Rosazza, 2006; Jakober et al., 2006; Albinet et al., 2007), sometimes with concentrations higher than 2 ng m⁻³ (Albinet et al., 2006) and are suspected to contribute to the toxicity of ambient particles. The toxic effects of quinones are often attributed to their ability to form reactive oxygen species (ROS) (Lemaire and Livingstone, 1997; Kumagai and Shimojo, 2001), but also for their mutagenicity (Chesis et al., 1984; Durant et al., 1996).

The formation of quinones has been highlighted in some works as oxidation products from PAHs by photolysis or reactions with O₃, NO₃ and OH (Helmig and Harger, 1994; Dabestani et al., 1995; Barbas et al., 1996; Mallakin et al., 2000; Kwamena et al., 2006; Perraudin et al., 2007a; Wang et al., 2007), leading to the formation of compounds such as 9,10-phenanthrenequinone or 9,10-anthraquinone. Despite the presence of this latter in numerous samples, often as the quinone with the higher concentration, very few works

investigated the fate of 9,10-anthraquinone whereas the oxidant. However, Grosjean et al. (1987) observed that 9,10-anthraquinone exposed to ozone was not degraded.

In this work, the heterogeneous reactivity of 9,10-anthraquinone was investigated with three oxidants of tropospheric interest (O_3 , NO_2 and OH). 9,10-anthraquinone, which is mainly adsorbed on particles (Albinet et al., 2006), was coated on silica particles as a model for mineral particles. Indeed, atmospheric particulate matter is a complex medium, silica, which constitutes an important fraction of mineral particles, allows to simplify the solid carrier (Harrison and Yin, 2000; Rodriguez et al., 2008) in order to obtain more reproducible kinetic measurements. Furthermore, this kind of particle has been used in previous studies (Behymer and Hites, 1985; Alebic-Juretic et al., 1990; Barbas et al., 1996; Wang et al., 1999; Perraudin et al., 2005 and 2007a), showing that this kind of particle is a good model to investigate heterogeneous reactions.

2. Experimental

2.1. Preparation of particles

Silica and graphite particles were first cleaned by ultrasonication using dichloromethane (For residue and pesticides analysis, Acros Organics). After drying, particles were introduced in a solution of dichloromethane containing 9,10-anthraquinone (97%, Aldrich). The solvent was then evaporated using a rotary evaporator (at atmospheric pressure and $T = 35\text{ }^\circ\text{C}$). Coated particles were finally stored in amber glass flasks at ambient temperature.

2.2. Analytical procedure

After the addition of the internal standard (fluoranthene d10, 99.2%, MSD isotopes), coated particles were extracted using pressurised fluid extraction (ASE 200, Dionex) using dichloromethane with the following parameters: $P = 100\text{ bars}$, $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, heat time of 5 min and 2 static extraction cycles of 8 min. Extracts were then evaporated in the ASE extract-collecting flask and changed to isooctane (2,2,4-trimethyl pentane, HPLC Grade, Scharlau) using a vacuum evaporation system (Rapidvap, Labconco), with the following parameters: 70%, 900 mbar, $50\text{ }^\circ\text{C}$ during 20 min.

After the addition of a second standard (pyrene d10, 98%, MSD isotopes) used to quantify the internal standard, samples were analysed by gas chromatography (HP model series 6890 Gas Chromatograph, Agilent Technologies) coupled to mass spectrometry (HP model 5973 mass selective detector, Agilent Technologies), using a HP-5MS capillary column (30 m × 0.25 mm ID × 0.25 µm film thickness, Hewlett Packard). The temperature program was 70 °C during 2 min up to 300 °C at a rate of 10 °C min⁻¹ and held at 300 °C during 5 min. The carrier gas was helium (He 99.9999+% purity, Linde Gas) at a constant flow rate of 1 mL min⁻¹. The interface temperature was kept at 280°C during analysis. The mass spectrometer was operating under electron impact ionisation (70 eV) and mass detection was carried out in selected ion monitoring (SIM) mode (dwell time = 100 ms, number of cycles per second = 1.16 and electron multiplier voltage = (2400 ± 50) V).

The analysis performed by GC-MS allowed to characterize the particulate concentration: (592 ± 27) µg g⁻¹ of silica (N = 22). Extraction efficiencies were also determined using the internal standard recovery yield: (98 ± 3)% (N = 22). This value, close to 100%, shows that 9,10-anthraquinone extraction from silica particles is efficient.

2.3. *Experimental reaction setups*

All the experiments were performed in a total darkness to avoid any photodegradation and only account for the 9,10-anthraquinone degradation in the reactors. Anth oxidation was followed by measuring the Anth concentration remaining on silica particles versus oxidant exposure time.

2.3.1. *Ozone setup*

The ozone setup used in this study was developed in our laboratory by Perraudin et al. (2007a). It consists of a photolysis cell in which a mixture of nitrogen and oxygen is introduced and photolysed at 185 nm by a low pressure mercury lamp (NIQ 120/80, Heraeus SAS). The ozone concentration was controlled by varying the oxygen ratio, the total flow being constant (3 L min⁻¹), and the distance between the photolysis cell and the lamp. The N₂/O₂/O₃ flow was then directed to the reactor in which the filter with the coated particles was placed.

2.3.2. OH and NO₂ setup

The OH and NO₂ experimental setup was similar to that previously used in our laboratory to study heterogeneous reactivity (Estève et al., 2003 and 2004). It consists of a fast flow-tube reactor (2.4 cm inside diameter / 48 cm long Pyrex tube) in which a movable injector (1 cm inside diameter, 60 cm long quartz tube) slides. Gases were introduced in the main reactor through the injector, which was wall-coated inside with halocarbon wax (Halocarbon Products Corporation, series 1500) in order to minimize heterogeneous recombination on the walls. The reactor pressure was regulated by a two-stage primary pump (Alcatel T2060) and monitored with a capacitance gauge (Edwards Barocel 600, 0-10 Torr). Total pressure was held at (1.8 ± 0.1) Torr during all experiments. Total flow in the reactor was approximately 1 L min^{-1} and was laminar in all experiments based on the Reynolds number.

NO₂ concentration was controlled by dilution of NO₂ (5% NO₂ in Helium 99.995% purity, Alphagaz, Air liquide) in helium (Alphagaz 1, Air liquide) using calibrated mass flow controllers (FC260 and FC2900 Mykrolis).

OH radicals were generated *in situ* at the upstream of the movable injector by the fast reaction between nitrogen dioxide and a hydrogen atom, produced by hydrogen impurities from helium (Alphagaz 1, Air liquide), the main carrier gas, passing through an 80 W microwave discharge (Raitek LRE 300, 2450 MHz). NO₂ concentration was used in excess and held at $2.7 \times 10^{13} \text{ molecules cm}^{-3}$ during experiments, in order to convert stoichiometrically all H atoms into OH radicals.

OH formation was controlled by light induced fluorescence (LIF) using the $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ transition. The radical excitation, by a dye laser (Quantel TLV IV) pumped by a Nd:YAG laser (Quantel YG 481C) system, was set on the Q1/R1 lines of $(A^2\Sigma^+, v' = 1) \leftarrow (X^2\Pi, v = 0)$ transition at 282 nm. The resulting fluorescence, corresponding to $(A^2\Sigma^+, v' = 1) \rightarrow (X^2\Pi, v = 1)$ and $(A^2\Sigma^+, v' = 0) \rightarrow (X^2\Pi, v = 0)$ transitions, respectively at 314 and 309 nm, was focused with a biconvex lens on a photomultiplier after being filtered with an interferential filter (Oriel 5703: (310 ± 10) nm). The signal was monitored using an oscilloscope (Tektronix 2439).

2.3.3. *Experimental procedure*

About 5 mg of coated particles were placed with a sieve (45 mm diameter, 100 μm , Sigma-Aldrich) on a glass fibre filter (QF/F 47 mm diameter, Whatman) previously cleaned by ultrasonication in dichloromethane and heated at 723 K. Particles were weighted by gravimetry before and after reaction using a calibrated balance (TR-64, Denver Instrument Company).

3. Results and discussion

3.1. *Desorption*

The desorption study is very important to be sure that 9,10-anthraquinone (Anth) losses are only due to reactions with oxidants. Experiments were performed in the same conditions as the oxidation reactions but without O_3 for the ozone setup and without NO_2 and OH for the fast flow tube. The Anth desorption curves for both reactors are presented in Figs. 1 and 2. Each point represents the average of 3 replicates and the error bars correspond to ± 1 standard deviation. As losses due to desorption were not significantly different from zero, they were considered as negligible.

3.2. *Heterogeneous ozone reaction*

The reaction of ozone with 9,10-anthraquinone was studied at an O_3 concentration equals to 5.4×10^{14} molecule cm^{-3} for two exposure times: 1800 and 3600 s. As shown on Fig. 1, the loss of Anth with O_3 could not be separated from that obtained for desorption experiments, within uncertainties, even for an exposure time of 3600 s. The ozone concentration used in this work is very higher than the mean values measured in the troposphere: 0.5 to 1×10^{12} molecule cm^{-3} in the northern hemisphere (Vingarzan, 2004), even in high polluted locations with concentrations which can reach concentrations of 4.5×10^{12} molecule cm^{-3} (European Environment Agency, 2006). The high stability of Anth adsorbed on silica particles with ozone shows that the reactivity with ozone is not a degradation process for this compound in the atmosphere.

Such results confirm those obtained by Grosjean et al. (1987), which were unable to detect any loss of Anth coated on Teflon, cellulose or silica gel exposed to about 2.5×10^{14}

molecule cm^{-3} of ozone during 18 to 80 hours in the absence of light. These observations were also confirmed by Perraudin et al. (2007b) for the reaction between anthracene adsorbed on silica particles with ozone, leading to the formation of Anth. Once it was formed, 9,10-anthraquinone seemed to reach a plateau and thus not react with ozone, showing that this compound was stable to ozone exposure.

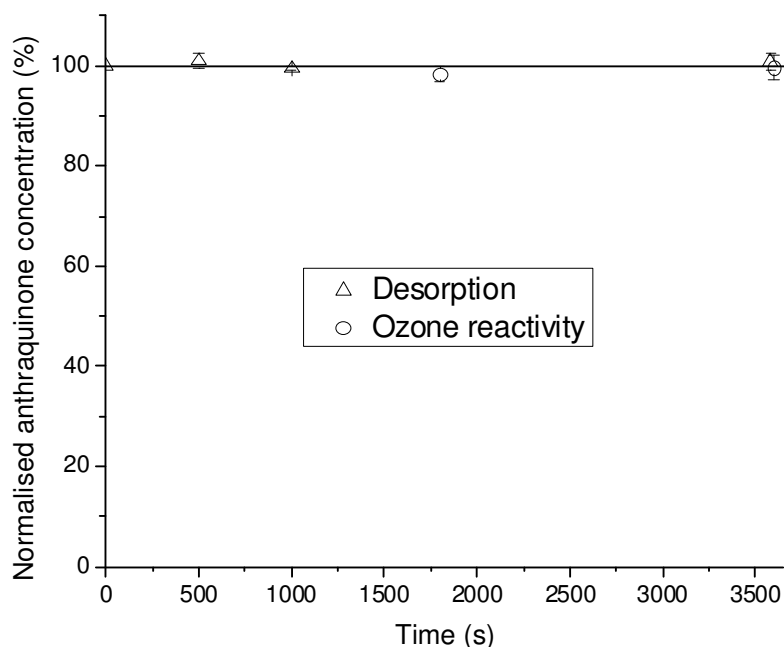


Fig. 1. Experimental decay corresponding to the normalised concentration of 9,10-anthraquinone adsorbed on silica particles as a function of exposure time (white triangles: loss by desorption; white circles: loss by O_3 reaction for $[\text{O}_3] = 5.4 \times 10^{14}$ molecule cm^{-3}). Error bars represent 1 standard deviation ($n = 3$).

3.3. Heterogeneous NO_2 reaction

Concerning the NO_2 reactivity, as for O_3 exposure, no Anth oxidation was observed, as presented on Fig. 2. For reaction experiments, NO_2 concentration was held at 2.7×10^{14} molecule cm^{-3} , a concentration very higher than those measured in polluted areas such as Mexico City with concentrations reaching 3×10^{12} molecule cm^{-3} (Dunlea et al., 2007). The high NO_2 concentration used in this work shows that 9,10-anthraquinone will not react in the atmosphere with NO_2 , and thus that NO_2 reactions are not involved in Anth degradation in the atmosphere. To our knowledge, no study concerning this reaction was performed, whatever the phase.

3.4. Heterogeneous OH reaction

Contrary to heterogeneous O_3 and NO_2 reactions, 9,10-anthraquinone was degraded by OH reactions in the presence of NO_2 (2.7×10^{13} molecule cm^{-3}). The kinetics of this reaction was investigated by monitoring normalised concentrations of Anth decay as a function of He/OH/ NO_2 /NO exposure time. A complete degradation was observed after a sufficient exposure time to OH (no more Anth was detected), meaning that the reaction between the oxidants and the studied compound was total. Experimental data points, presented in Fig. 2, were fitted using non-linear least-square fitting, by a simple first order exponential function. Thus, the pseudo-first order rate constant determined was $(2.8 \pm 0.7) \times 10^{-3} s^{-1}$ for the OH reaction with Anth adsorbed on silica particles. The absence of reactivity when NO_2 is used as single oxidant shows that the reactivity in the presence of OH could be of great importance for Anth degradation.

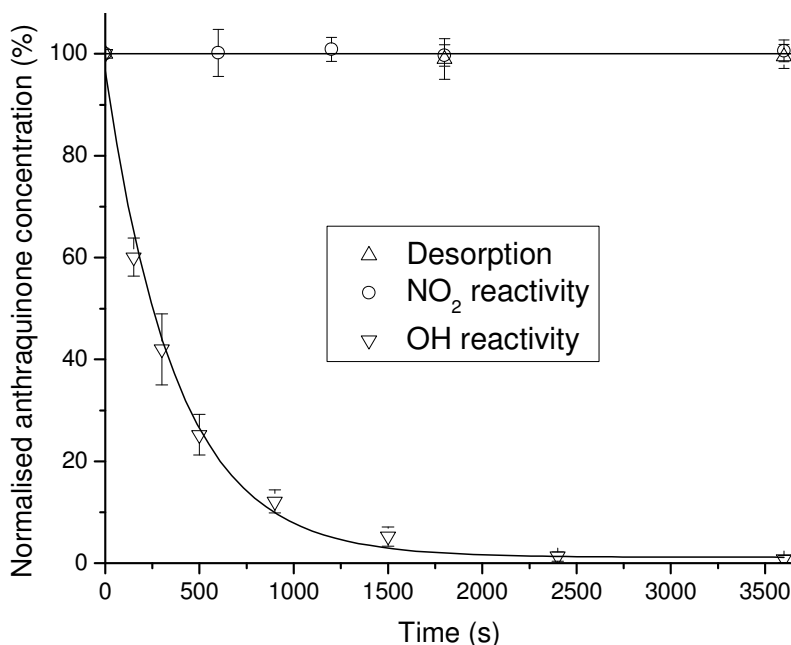


Fig. 2. Experimental decay corresponding to normalised concentration of 9,10-anthraquinone adsorbed on silica particles as a function of oxidant exposure time (white triangles: loss by desorption; white circles: loss by NO_2 reaction for $[NO_2] = 2.7 \times 10^{14}$ molecule cm^{-3} ; inverted white triangles: loss by OH reaction). Error bars represent 1 standard deviation ($n = 3$).

3.5. Oxidation product study

The investigation of oxidation products was carried out by GC-MS in the scan mode (mass/charge ratio ranging from 50 to 550 and number of scans per second = 1.53). The chromatograms showed only one peak from the oxidation of Anth adsorbed on silica particles with OH. Its mass spectrum was compared to that obtained from the library mass spectra (NIST 98, HP Mass Spectral Libraries, 1998), leading to 1-hydroxy-9,10-anthraquinone characterization. To confirm this identification, its retention time was compared with that of a standard, allowing to confirm that this oxidation product was 1-hydroxy-9,10-anthraquinone (1OHAnth). This compound was the only product identified, and thus, neither a nitrated nor another hydroxylated oxidation product was identified in the extract.

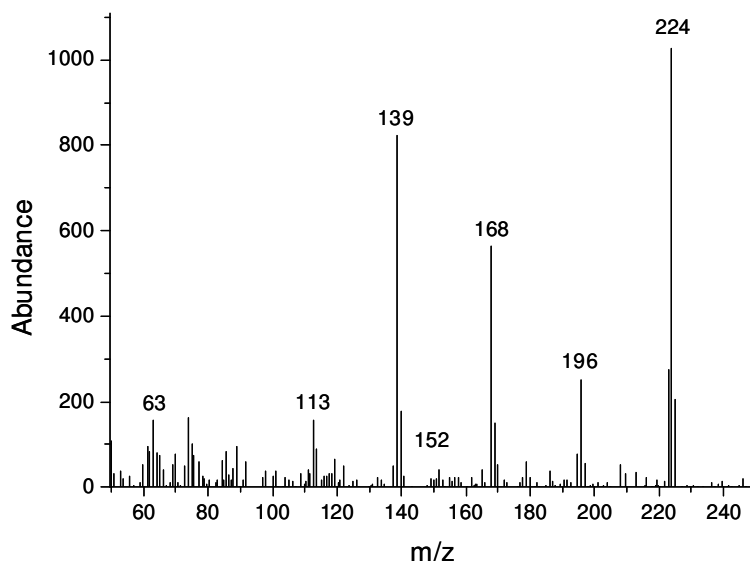


Fig. 3. Mass spectrum of 1-hydroxy-9,10-anthraquinone as a product from the heterogeneous reaction of (OH + NO₂) with 9,10-anthraquinone adsorbed on silica particles.

To our knowledge, 1-hydroxy-9,10-anthraquinone has never been identified as an oxidation product from (Anth + OH). However, the formation of this compound was observed by some works. Lehto et al. (2003) observed after the UV-irradiation in the presence of oxygen during 51 h of a saturated solution of Anth the formation of 1OHAnth, probably implying the formation of hydroxyl radical. 1,4-dihydroxy-9,10-anthraquinone were also characterized as a product from 1OHAnth. These oxidation products were also observed by Mallakin et al. (2000) with the formation of other oxidation products. The formation of 1OHAnth was also highlighted by Fox and Olive (1979) in their work on the photooxidation of anthracene on atmospheric particulate matter which led also to the formation of Anth.

In our work, only 1OHAnth was identified, but other products were probable formed such as 1,4-dihydroxy-9,10-anthraquinone, but it is possible that the analytical procedure was not enough efficient for this observation. Indeed, 1OHAnth was formed for short exposure times and then decreased and finally disappeared at the end of Anth degradation, leading probably to the formation of other oxidation products.

3.6. Atmospheric relevance of these reactions

The study of 9,10-anthraquinone showed that this compound adsorbed on silica particles is not reactive with O₃ and NO₂ in the darkness. This high stability shows that these two oxidants are not implied in the degradation processes of Anth.

At the contrary, OH radicals seem to contribute to Anth degradation in the atmosphere, leading to the formation of 1-hydroxy-9,10-anthraquinone. The formation of this oxidation product have a sanitary impact because it is recognized as possibly carcinogenic to humans (Group 2B) (IARC, 2002), when Anth is recognized neither as carcinogenic nor as mutagenic (Lieberman et al., 1982).

A study performed by Kamens et al. (1989) showed that Anth adsorbed on soot particles was stable to midday sunlight exposure, but several works showed that Anth could be degraded by UV-irradiation (Fox and Olive, 1979; Mallakin et al., 2000; Lehto et al., 2003). These observations show the importance of photooxidation for Anth degradation. It would be interesting to document the heterogeneous NO₃ reactivity of Anth to know if NO₃ is implied in Anth degradation in the atmosphere.

4. Conclusion

In this work, the heterogeneous chemical oxidation of 9,10-anthraquinone has been investigated to better know the fate of this compound. Thus adsorbed on silica particles, it was exposed to ozone, nitrogen dioxide and hydroxyl radical. These experiments highlighted the stability of Anth to O₃ and NO₂ exposure, when OH radical seemed to account as an important 9,10-anthraquinone degradation process in the atmosphere. 1-hydroxy-9,10-anthraquinone, a compound possibly carcinogenic to humans, has been detected as an oxidation product from the heterogeneous OH reaction. The few data available on the fate of

9,10-anthraquinone in the atmosphere confirmed that 9,10-anthraquinone is very stable in the atmosphere for O₃ exposures, confirming that UV-irradiation and OH may play an important role for the fate of this compound.

Acknowledgements

The authors wish to thank the french National Research Agency, the Aquitaine Region and the PRIMEQUAL 2 Programme of the French Ministry of Ecology and Sustainable Development for financial support.

References

- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2006. Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation. *Journal of Chromatography A* 1121, 106-113.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources. *Science of the Total Environment* 384, 280-292.
- Alebic-Juretic, A., Cvitas, T., Klasinc, L., 1990. Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier. *Environmental Science and Technology* 24, 62-66.
- Allen, J.O., Dookeran, N.M., Taghizadeh, K., Lafleur, A.L., Smith, K.A., Sarofim, A.F., 1997. Measurement of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol. *Environmental Science and Technology* 31, 2064-2070.
- Atkinson, R., Arey, J., 1994. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons : formation of atmospheric mutagens. *Environmental Health Perspective* 102, 117-126.
- Atkinson, R., Arey, J., 2007. Mechanisms of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons and PAHs with OH and NO₃ radicals. *Polycyclic Aromatic Compounds* 27, 15-40.

- Barbas, J.T., Sigman, M.E., Dabestani, R., 1996. Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel. *Environmental Science and Technology* 30, 1776-1780.
- Behymer, T.D., Hites, R.A., 1985. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates. *Environmental Science and Technology* 19, 1004-1006.
- Brubaker Jr, W.W., Hites, R.A., 1998. OH reaction kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Journal of Physical Chemistry A* 102, 915-921.
- Callén, M.S., de la Cruz, M.T., López, J.M., Murillo, R., Navarro, M.V., Mastral, A.M., 2008. Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain). *Chemosphere*, In press.
- Castells, P., Santos, F.J., Galceran, M.T., 2003. Development of a sequential supercritical fluid extraction method for the analysis of nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols. *Journal of Chromatography A* 1010, 141-151.
- Chesis, P.L., Levin, D.E., Smith, M.T., Ernster, L., Ames, B.N., 1984. Mutagenicity of quinones: Pathways of metabolic activation and detoxification. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 81, 1696-1700.
- Cho, A.K., Di Stefano, E., You, Y., Rodriguez, C.E., Schmitz, D.A., Kumagai, Y., Miguel, A.H., Eiguren-Fernandez, A., Kobayashi, T., Avol, E., Froines, J.R., 2004. Determination of four quinones in diesel exhaust particles, SRM 1649a, and atmospheric PM_{2.5}. *Aerosol Science and Technology* 38, 68-81.
- Dabestani, R., Ellis, K.J., Sigman, M.E., 1995. Photodecomposition of anthracene on dry surfaces: products and mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 86, 231-239.
- Del Rosario Sienra, M., Rosazza, N.G., 2006. Occurrence of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in urban particulate matter PM₁₀. *Atmospheric Research* 81, 265-276.
- Dunlea, E.J., Herndon, S.C., Nelson, D.D., Volkamer, R.M., San Martini, F., Sheehy, P.M., Zahniser, M.S., Shorter, J.H., Wormhoudt, J.C., Lamb, B.K., Allwine, E.J., Gaffney, J.S., Marley, N.A., Grutter, M., Marquez, C., Blanco, S., Cardenas, B., Retama, A., Ramos Villegas, C.R., Kolb, C.E., Molina, L.T., Molina, M.J., 2007. Evaluation of nitrogen dioxide chemiluminescence monitors in a polluted urban environment. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 2691-2704.

- Durant, J.L., Busby Jr, W.F., Lafleur, A.L., Penman, B.W., Crespi, C.L., 1996. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutation Research – Genetic Toxicology* 371, 123-157.
- Estève, W., Budzinski, H., Villenave, E., 2004. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO₂ and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1-2 µm calibrated graphite particles. *Atmospheric Environment* 38, 6063-6072.
- European Environment Agency, 2006. Air pollution by ozone in Europe in summer 2005. EEA Technical Report n°3.
- Fox, M.A., Olive, S., 1979. Photooxidation of anthracene on atmospheric particulate matter. *Science* 205, 582-583.
- Grosjean, D., Whitmore, P.M., De Moor, C.P., Cass, G.R., Druzik, J.R., 1987. Fading of alizarin and related artists' pigments by atmospheric ozone: reaction products and mechanisms. *Environmental Science and Technology* 21, 635-643.
- Gross, S., Bertram, A.K., 2008. Reactive uptake of NO₃, N₂O₅, NO₂, HNO₃, and O₃ on three types of polycyclic aromatic hydrocarbon surfaces. *Journal of Physical Chemistry A* 112, 3104-3113.
- Harrison, R.M., Yin, J., 2000. Particulate Matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *The Science of the Total Environment* 249, 85-101.
- Helmig, D., Harger, W.P., 1994. OH radical-initiated gas-phase reaction products of phenanthrene. *The Science of The Total Environment* 148, 11-21.
- IARC, 2002. Some Traditional Herbal Medicines, Some Mycotoxins, Naphthalene and styrene. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, vol. 82. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- Jakober, C.A., Charles, M.J., Kleeman, M.J., Green, P.G., 2006. LC-MS analysis of carbonyl compounds and their occurrence in diesel emissions. *Analytical Chemistry* 78, 5086-5093.
- Kamens, R.M., Karam, H., Guo, J., Perry, J.M., Stockburger, L., 1989. The behavior of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environmental Science and Technology* 23, 801-806.
- König, J., Balfanz, E., Funcke, W., Romanowski, T., 1983. Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter by capillary gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 55, 599-603.

- Kumagai, Y., Shimojo, N., 2001. Induction of oxidative stress and dysfunction of nitric oxide-dependent vascular tone caused by quinones contained in diesel exhaust particles. *Journal of Health Science* 47, 439-445.
- Kwamena, N.O.A., Earp, M.E., Young, C.J., Abbatt, J.P.D., 2006. Kinetic and product yield study of the heterogeneous gas-surface reaction of anthracene and ozone. *Journal of Physical Chemistry A* 110, 3638-3646.
- Lehto, K.M., Puhakka, J.A., Lemmetyinen, H., 2003. Photodegradation products of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and their amenability to biodegradation. *Polycyclic Aromatic Compounds* 23, 401-416.
- Lemaire, P., Livingstone, D.R., 1997. Aromatic hydrocarbon quinone-mediated reactive oxygen species production in hepatic microsomes of the flounder (*Platichthys flesus* L.). *Comparative Biochemistry and Physiology* 117C, 131-139.
- Lewis, A.C., Robinson, R.E., Bartle, K.D., Pilling, M.I., 1995. On-line coupled LC-GC-ITD/MS for the identification of alkylated, oxygenated, and nitrated polycyclic aromatic compounds in urban air particulate extracts. *Environmental Science and Technology* 29, 1977-1981.
- Lieberman, D.F., Fink, R.C., Schaefer, F.L., Mulcahy, R.J., Stark, A.A., 1982. Mutagenicity of anthraquinone and hydroxylated anthraquinones in the ames/salmonella microsome system. *Applied and Environmental Microbiology* 43, 1354-1359.
- Mallakin, A., George Dixon, D., Greenberg, B.M., 2000. Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation. *Chemosphere* 40, 1435-1441.
- Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Tasdemir, Y., Holse, T.M., 1999. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. *The Science of the Total Environment* 227, 57-67.
- Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2005. Kinetic study of the reactions of NO₂ with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles. *Atmospheric Environment* 39, 6557-6567.
- Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2007a. Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles. *Journal of Atmospheric Chemistry* 56, 57-82.
- Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2007b. Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles. *Atmospheric Environment* 41, 6005-6017.
- Pitts, J.N. Jr., 1983. Formation and fate of gaseous and particulate mutagens and carcinogens in real and simulated atmospheres. *Environmental Health Perspectives* 47, 115-140.

- Pitts, J.N. Jr., Sweetman, J.A., Zielinska, B., Atkinson, R., Winer, A.M., Harger, W.P., 1985. Formation of nitroarenes from the reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with dinitrogen pentoxide. *Environmental Science and Technology* 19, 1115-1121.
- Rodriguez, I., Gali, S., Marcos, C., 2008. Atmospheric inorganic aerosol of a non-industrial city in the centre of an industrial region of the north of Spain, and its possible influence on the climate on a regional scale. *Environmental Geology*, In press.
- Shimmo, M., Anttila, P., Hartonen, K., Hyotylainen, T., Paatero, J., Kulmala, M., Riekkola, M.L., 2004. Identification of organic compounds in atmospheric aerosol particles by on-line supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1022, 151-159.
- Vingarzan, R., 2004. A review of surface ozone background levels and trends. *Atmospheric Environment* 38, 3431-3442.
- Wang, H., Hasegawa, K., Kagaya, S., 1999. Nitration of pyrene adsorbed on silica particles by nitrogen dioxide under simulated atmospheric conditions. *Chemosphere* 39, 1923-1936.
- Wang, L., Atkinson, R., Arey, J., 2007. Formation of 9,10-phenanthrenequinone by atmospheric gas-phase reactions of phenanthrene. *Atmospheric Environment* 41, 2025-2035.

CHAPITRE IV

SYNTHESE

A – Contexte et objectifs

Les particules atmosphériques présentent un grand intérêt de par leur impact atmosphérique, mais aussi sanitaire, notamment par la présence de composés organiques à leur surface. Parmi eux, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), essentiellement émis dans l'atmosphère lors de processus de combustion incomplète de la matière organique, constituent une famille très étudiée depuis plus de trente ans en raison de leur forte toxicité (cancérogénicité et mutagénicité). Leurs pressions de vapeur saturante étant faibles, ces composés sont présents pour la plupart en phase particulaire, mais se partagent aussi avec la phase gazeuse. Une fois émis dans l'atmosphère, les HAP sont soumis à la photodégradation et/ou aux réactions avec les oxydants atmosphériques (O_3 , OH, NO_x ...), conduisant à la formation de nombreux produits d'oxydation tels que les HAP nitrés et oxygénés. Ces derniers peuvent présenter des toxicités bien plus élevées que celles des HAP parents, mais leur devenir est très peu connu. Jusqu'ici, la réactivité des HAP a principalement été étudiée en phase gazeuse, pour les plus légers d'entre eux, mais leur réactivité hétérogène avec les oxydants troposphériques reste encore mal connue, notamment en ce qui concerne les mécanismes réactionnels entrant en jeu dans ces processus d'oxydation. Si de plus en plus de travaux portent sur la réactivité hétérogène des HAP, très peu d'études se sont intéressées aux réactions d'oxydation de leurs produits de dégradation à l'interface gaz/solide. Pourtant, la connaissance de leur devenir est nécessaire afin de pouvoir évaluer leur impact sur la toxicité globale des HAP.

Ainsi, plusieurs questions se posent :

- i) Quel est le devenir des HAP ainsi que de leurs dérivés dans l'atmosphère en phase particulaire ?
- ii) Ces composés sont-ils dégradés par les oxydants atmosphériques ?
- iii) Quelles sont leurs cinétiques d'oxydation ?
- iv) Quels sont leurs produits de dégradation ?
- v) Quelle est l'influence des propriétés chimiques et physiques des particules sur la réactivité de ces composés ?
- vi) Les produits de dégradation sont-ils plus toxiques que les composés dont ils sont issus ?

L'objectif de ce travail de recherche est de documenter le devenir des HAP adsorbés sur des particules, en mettant l'accent sur la formation et la dégradation de leurs produits d'oxydation dans l'atmosphère, mais également d'évaluer l'influence de différents paramètres sur leur réactivité. Afin de pouvoir mener à bien cette étude, différents protocoles analytiques ont été adaptés et validés. Ensuite, les études cinétiques ont été réalisées pour des composés adsorbés individuellement sur des particules solides avec trois oxydants troposphériques : l'ozone (O_3), le dioxyde d'azote (NO_2) et le radical hydroxyle (OH). Les produits d'oxydation ont également été étudiés, c'est-à-dire identifiés et quantifiés quand cela était possible. Enfin, l'étude de la réactivité avec l'ozone de HAP présents sur des particules de suie issues de la combustion de kérosène a également été entreprise afin de pouvoir comparer leur réactivité avec celle déterminée dans des travaux précédents pour des particules modèles.

Pour réaliser cette étude, le pyrène ainsi que deux de ses dérivés, le 1-hydroxypyrene et le 1-nitropyrene ont été choisis. Le pyrène est un des HAP les plus fréquemment rencontrés dans les échantillons atmosphériques. Les deux autres composés ont été sélectionnés car s'ils sont aussi souvent détectés dans l'atmosphère, le 1-nitropyrene présente en plus un grand intérêt sanitaire (cancérogène et mutagène). L'anthraquinone, quant à elle, a aussi été sélectionnée car elle est relativement abondante et représentative des HAP oxygénés régulièrement mesurés dans l'atmosphère. Devant la complexité des particules atmosphériques, deux sortes de particules modèles ont été utilisées : la silice et le graphite, pour modéliser respectivement les particules minérales ($5 \mu m$ de diamètre, 70 \AA de taille de pore et une surface spécifique de $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et les particules carbonées ($1 \text{ à } 2 \mu m$ de diamètre et une surface spécifique de $13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Ces particules présentent l'avantage d'être simples et bien caractérisées, permettant ainsi d'avoir une meilleure répétabilité des expériences (Cf. Partie II.1). Enfin, dans le but de se rapprocher de conditions plus réelles, la réactivité de HAP formés lors de la combustion de kérosène a été étudiée (avec l'ozone). Ainsi, onze HAP ont été choisis dans un souci de représentativité d'une large gamme de HAP d'une part, mais aussi pour leurs concentrations suffisantes, permettant de suivre leurs disparitions lors des réactions d'oxydation (Cf. Partie II.2).

B – Etude cinétique

➤ Protocole expérimental :

La réactivité hétérogène des composés adsorbés sur les particules a été étudiée à l'aide de deux montages différents : un réacteur à écoulement pour les réactions de NO₂ et OH (Cf. Partie II.4), et un réacteur quasi-statique pour les réactions de O₃ (Cf. Partie II.5), à température ambiante et en l'absence de lumière. Les particules enrobées du composé étudié (environ 500 µg.g⁻¹ de particule) sont introduites dans le réacteur sur un filtre, puis exposées à l'oxydant. Le suivi cinétique de ces réactions se fait ensuite par la quantification des concentrations en composés restant à la surface des particules en fonction du temps d'exposition à l'oxydant. Il est important de noter que les conditions d'écoulement dans le réacteur ont été fixées pour que les réactions des composés adsorbés sur les particules avec O₃, NO₂ et OH aient lieu dans des conditions de pseudo-premier ordre, vis-à-vis de l'oxydant, quel que soit le réacteur utilisé.

Après réaction, les composés étudiés sont extraits des particules par extraction sous fluide pressurisé (PFE). Les paramètres d'extraction et le solvant utilisés dépendent de la matrice à extraire. Ainsi, le dichlorométhane a permis d'obtenir de bons rendements d'extraction pour les particules de silice alors que le toluène s'est avéré être un meilleur solvant d'extraction pour les particules carbonées (graphite et suies de kérosène). Enfin, les échantillons sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) en mode sélection d'ions pour la quantification des composés étudiés (Cf. Partie II.3).

Les taux de récupération des étalons internes confirment l'efficacité de l'extraction avec des valeurs proches de 100% pour les composés étudiés individuellement sur les particules modèles. L'extraction des HAP sur les suies de kérosène, quant à elle, a également donné des rendements satisfaisants. De plus, ce protocole a été validé par l'analyse d'une matrice certifiée (SRM1649a, NIST), montrant que les concentrations mesurées sont en très bon accord avec les concentrations fournies par le certificat d'analyse (Cf. Partie II.3).

Les concentrations particulières déterminées après réaction sont ensuite normalisées en utilisant la concentration particulière mesurée avant la réaction. Les points expérimentaux ainsi obtenus ont ensuite été simulés par des courbes exponentielles de décroissance de

premier ordre, optimisées par régression linéaire des moindres carrés, permettant de déduire les constantes cinétiques de pseudo-premier ordre (k^{I}) (Cf. Partie II.6).

➤ Désorption :

Avant les études cinétiques, la désorption des différents composés a été étudiée dans les deux réacteurs afin de s'assurer qu'il n'y avait pas de pertes en HAP non dues aux réactions avec les oxydants. La Figure IV.1 montre que, pour le pyrène, le composé étudié dont la pression de vapeur saturante est la plus forte, la désorption est négligeable dans les conditions expérimentales utilisées, et ce quel que soit le réacteur utilisé. Les désorptions des autres composés, qui ne sont pas présentées ici, se sont également avérées négligeables dans nos conditions expérimentales, permettant ainsi d'attribuer les pertes de composés aux seules réactions avec les oxydants (Cf. Articles n°1, 2, 3 et 4).

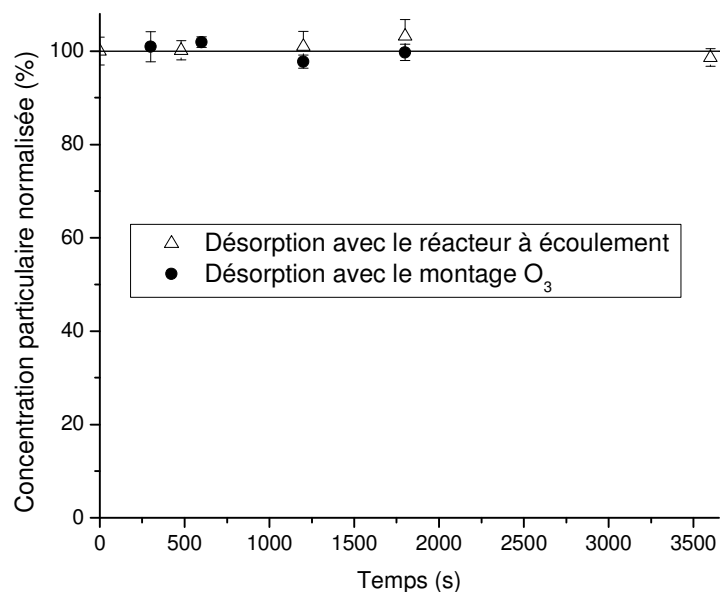


Figure IV.1 : Désorption du pyrène adsorbé sur des particules de silice dans le réacteur à écoulement utilisé avec NO₂ et OH et dans le réacteur quasi-statique utilisé pour la réactivité avec O₃. Chaque point correspond à une moyenne de trois points expérimentaux, la barre d'erreur représentant l'écart-type expérimental ($\pm 1 \sigma$).

Il est important de noter que la réactivité du 1-hydroxypyrene n'a pas pu être menée à bien dans le réacteur à écoulement car les expériences de désorption menées pour ce composé ont montré des pertes non négligeables dues soit à de la désorption, soit à une transformation chimique de ce composé. Ces observations ont rendu impossible l'étude de sa réactivité avec

NO₂ et OH. Cependant, lors de l'étude de désorption de ce même composé dans le réacteur à O₃, la désorption étant négligeable, la réactivité a finalement pu être étudiée avec cet oxydant.

➤ Réactivité avec O₃ :

La réactivité hétérogène de l'ozone avec le pyrène, le 1-nitropyrene et le 1-hydroxypyrene fait l'objet de l'Article n°2. La Figure IV.2 montre que les trois composés sont dégradés totalement après un temps d'exposition suffisant. Les points expérimentaux ont ainsi pu être simulés par une courbe exponentielle de premier ordre, d'équation :

$$[\text{CAP}](t) = [\text{CAP}]_0 \times \exp(-k^I \times t).$$

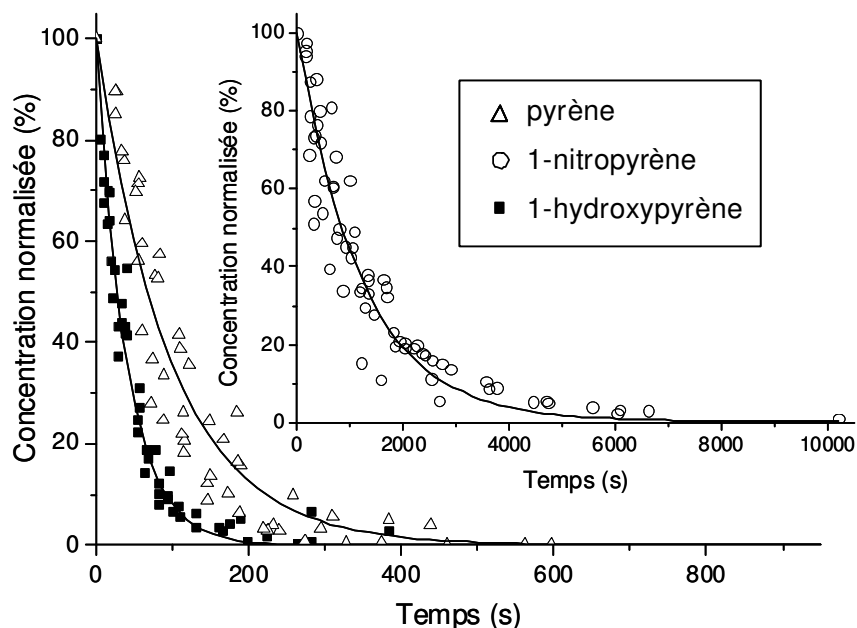


Figure IV.2: Courbes d'oxydation du pyrène, du 1-nitropyrene et du 1-hydroxypyrene adsorbés sur des particules de silice par l'ozone (ici $[\text{O}_3] = 3,2 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³).

La réactivité du 1-nitropyrene adsorbé sur des particules de graphite a également été étudiée avec O₃. Ces expériences ont montré une vitesse de dégradation similaire à celle obtenue pour le 1-nitropyrene adsorbé sur des particules de silice. Cependant, pour les particules de graphite, la dégradation observée n'est pas totale, conduisant à l'apparition d'un plateau à (64 ± 3) % (Cf. Figure IV.3). Ceci montre que dans le cas des particules de graphite, tout le 1-nitropyrene n'est pas disponible à l'oxydation. Ceci avait déjà été mis en évidence au cours de travaux précédents dans notre groupe (Estève, 2002; Perraudin, 2004). Afin de pouvoir déterminer une constante de vitesse de pseudo-premier ordre, les points

expérimentaux ont du être simulés par une courbe résultant de la somme d'une constante ($[1NP]_{\text{plateau}}$) et d'une exponentielle de premier ordre, d'équation :

$$[1NP](t) = [1NP]_{\text{plateau}} + ([1NP]_0 - [1NP]_{\text{plateau}}) \times \exp(-k^T \times t).$$

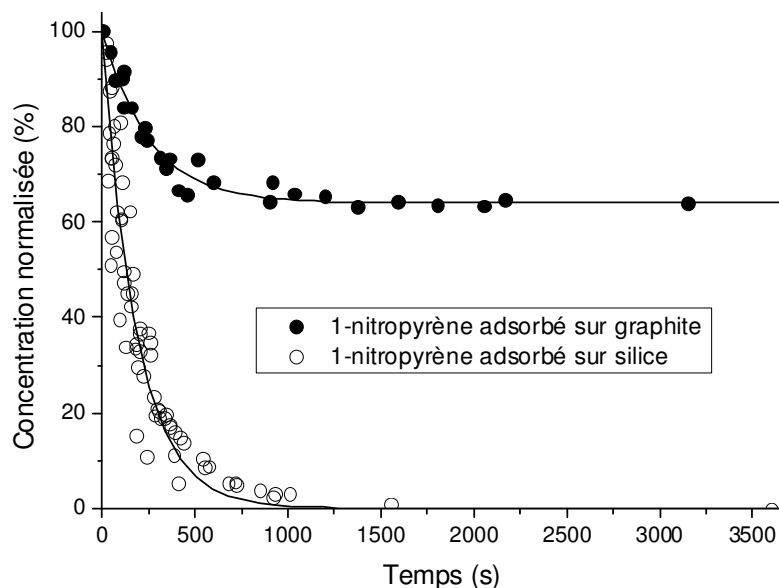


Figure IV.3 : Courbes d'oxydation du 1-nitropyrene adsorbé sur des particules de silice et sur des particules de graphite, par l'ozone (ici $[O_3] = 2,1 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³).

Les mesures cinétiques ont été réalisées pour différentes concentrations en ozone. Les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre, obtenues à partir des courbes présentées sur les Figures IV.2 et IV.3, ont ensuite été tracées en fonction de la concentration en ozone dans la phase gazeuse, mettant ainsi en évidence leurs proportionnalités. La Figure IV.4 confirme l'éléментарité des réactions étudiées. A partir des droites obtenues, des constantes de vitesse de second ordre ont pu ainsi être déterminées.

Les constantes de vitesse de second ordre déterminées à température ambiante sont : $(3,2 \pm 0,7) \times 10^{-16}$, $(2,2 \pm 0,5) \times 10^{-17}$ et $(7,7 \pm 1,4) \times 10^{-16}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹, respectivement pour le pyrène, le 1-nitropyrene et le 1-hydroxypyrene adsorbés sur des particules de silice, ce qui montre que le 1-hydroxypyrene est le plus réactif des trois composés. Il est ainsi dégradé par O₃ deux fois plus rapidement que le pyrène, alors que le 1-nitropyrene est pratiquement quinze fois moins réactif que le pyrène. Ces observations soulignent l'importance du substituant (OH ou NO₂) sur la réactivité hétérogène du pyrène.

La constante de vitesse mesurée pour la réaction de l'ozone avec le 1-nitropyrene adsorbé sur le graphite, quant à elle, est de $(1,9 \pm 0,5) \times 10^{-17}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹. Cette valeur

est similaire à celle obtenue pour le 1-nitropyrene adsorbé sur les particules de silice, aux incertitudes près. La nature des particules semble avoir peu d'influence sur la réactivité hétérogène de l'ozone avec le 1-nitropyrene.

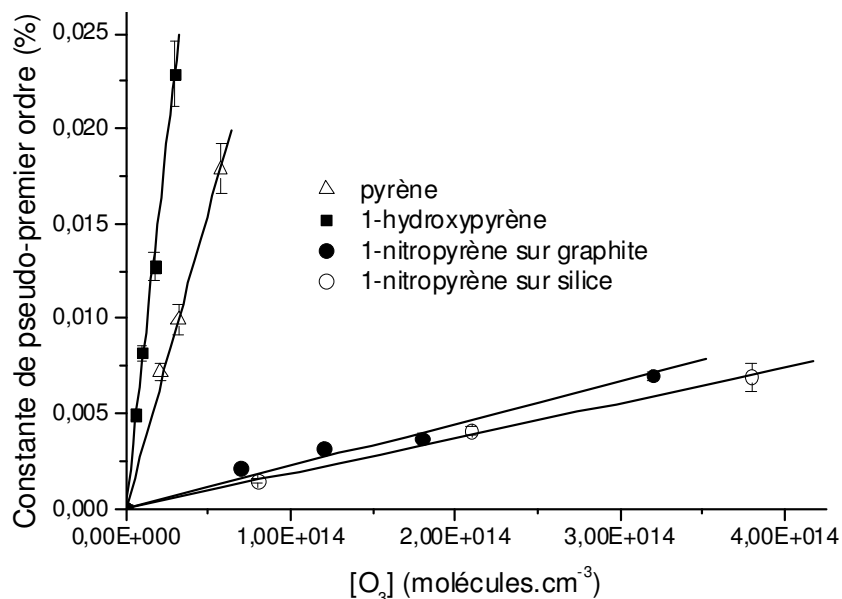


Figure IV.4 : Constantes de vitesse de pseudo-premier ordre pour le pyrène, le 1-hydroxypyrene et le 1-nitropyrene adsorbés sur des particules de silice, le 1-nitropyrene étant également étudié dans le cas des particules de graphite, en fonction de la concentration en O₃ dans la phase gazeuse. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes sur les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre, correspondant à l'écart-type sur la régression exponentielle.

L'effet de la concentration particulaire en pyrène sur les particules de silice a également été testé lors de l'étude de sa réactivité avec O₃, pour une concentration plus faible (environ 50 µg.g⁻¹). La constante de vitesse de second ordre mesurée est alors environ trois fois plus élevée que pour une concentration particulaire en pyrène d'environ 500 µg.g⁻¹.

➤ Réactivité avec NO₂ et OH :

Les résultats de l'étude de la réactivité hétérogène du pyrène et du 1-nitropyrene avec OH et NO₂ sont présentés dans l'Article n°1 pour NO₂ et l'Article n°3 pour OH.

Les cinétiques des réactions hétérogènes de NO₂ et OH avec le pyrène et le 1-nitropyrene sur les particules de silice ont montré une complète dégradation après un temps d'exposition suffisant. Du fait du mode de production des radicaux OH dans ce travail, les

réactions du radical OH ont été effectuées en présence de NO_2 (en large excès). Ainsi, les Figures IV.5 et IV.6 présentent les points expérimentaux pour une concentration en NO_2 de $2,7 \times 10^{13}$ molécules. cm^{-3} (que ce soit pour les réactions avec NO_2 ou OH).

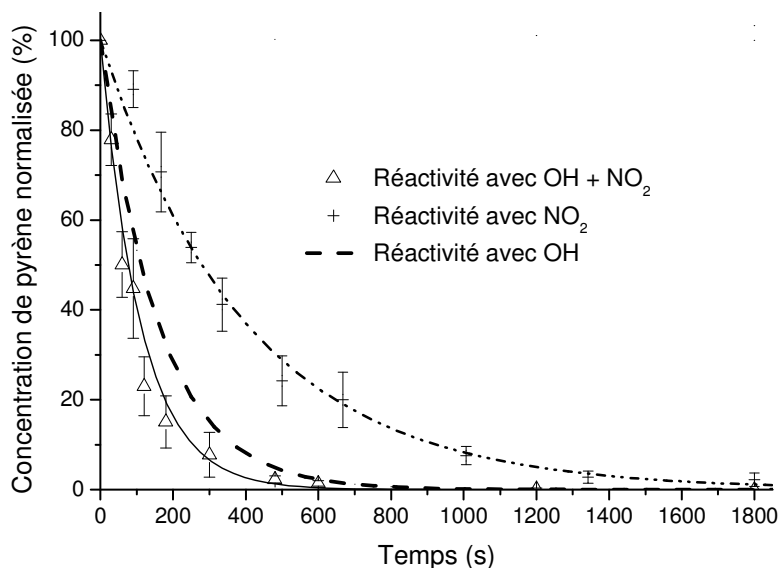


Figure IV.5 : Courbes d'oxydation du pyrène adsorbé sur des particules de silice avec NO_2 et avec OH, en présence de dioxyde d'azote ($[\text{NO}_2] = 2,7 \times 10^{13}$ molécules. cm^{-3}). Chaque point est une moyenne de trois points expérimentaux, la barre d'erreur représentant $\pm 1 \sigma$ (écart-type expérimental).

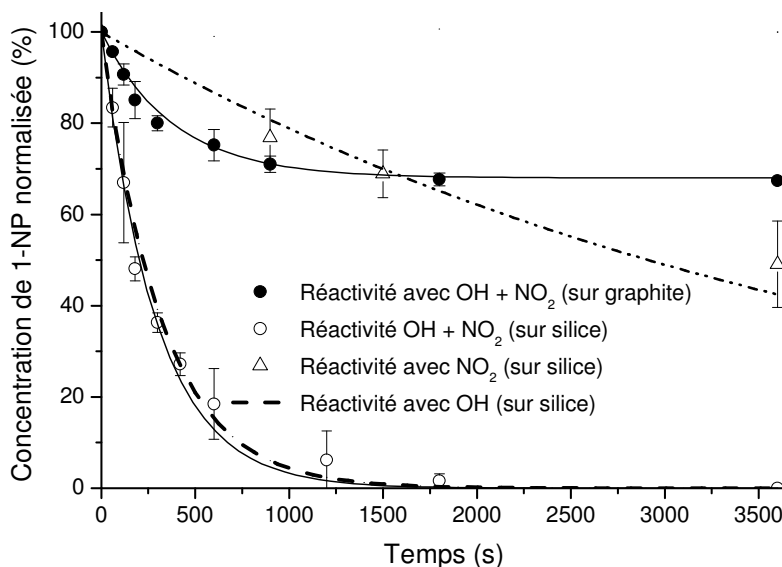


Figure IV.6 : Courbes d'oxydation du 1-nitropyrrène adsorbé sur des particules de silice et de graphite avec OH, en présence de dioxyde d'azote ($[\text{NO}_2] = 2,7 \times 10^{13}$ molécules. cm^{-3}), et du 1-nitropyrrène adsorbé sur des particules de silice avec le dioxyde d'azote ($[\text{NO}_2] = 2,7 \times 10^{13}$ molécules. cm^{-3}). Chaque point est une moyenne de trois points expérimentaux, la barre d'erreur représentant $\pm 1 \sigma$ (écart-type expérimental).

Pour les réactions avec NO_2 , les cinétiques ont été étudiées pour plusieurs concentrations en NO_2 , permettant ainsi de tracer les constantes de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration en oxydant. Comme observé pour la réactivité de O_3 , les réactivités du pyrène et du 1-nitropyrène sont proportionnelles à la concentration de NO_2 en phase gazeuse, confirmant l'éléментарité de la réaction (Cf. Figure IV.7). A l'aide de l'équation des droites, les constantes de vitesse de second ordre extraites sont : $(9,3 \pm 2,3) \times 10^{-17}$ et $(6,2 \pm 1,5) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement pour les réactions du pyrène et du 1-nitropyrène avec NO_2 , montrant ainsi que le 1-nitropyrène est plus stable que le pyrène (environ un facteur 15).

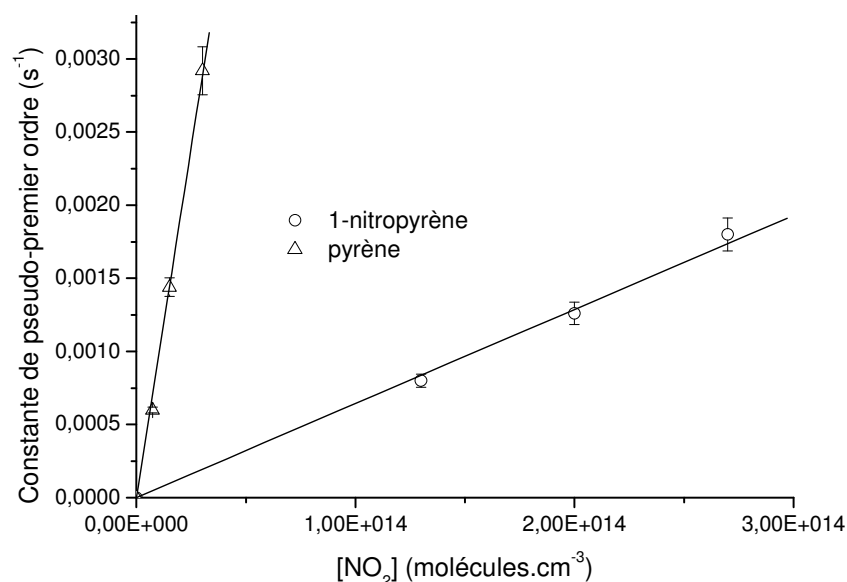


Figure IV.7 : Constantes de vitesse de pseudo-premier ordre pour les réactions du pyrène et du 1-nitropyrène adsorbés sur des particules de silice en fonction de la concentration en NO_2 dans la phase gazeuse. Les barres d'erreur représentent les incertitudes sur les constantes de pseudo-premier ordre, correspondant à l'écart-type sur la régression exponentielle.

En ce qui concerne la réactivité avec OH, seules les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre ont pu être mesurées lors de cette thèse. Les valeurs obtenues sont $(8,2 \pm 2,4) \times 10^{-3}$ pour le pyrène et $(3,1 \pm 0,8) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour le 1-nitropyrène. Ces constantes montrent que le 1-nitropyrène est moins réactif que le pyrène. Cependant, la différence de réactivité est seulement d'un facteur 3 alors qu'elle était d'un facteur 15 avec O_3 et NO_2 .

Pour le 1-nitropyrène, la réactivité avec OH, en présence de NO_2 , a été étudiée dans le cas des deux modèles de particules (silice et graphite). Ainsi, la constante de vitesse mesurée pour la réaction de OH avec le 1-nitropyrène adsorbé sur les particules de graphite est de $(2,7$

$\pm 0,7) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, une valeur très proche de celle obtenue pour le 1-nitropyrene adsorbé sur des particules de silice. Comme dans le cas précédent avec O_3 , la totalité du 1-nitropyrene n'a pas été oxydée, conduisant ainsi à la formation d'un plateau évalué à $(68 \pm 3) \%$. De la même façon, une concentration particulaire de pyrene de $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ (donc dix fois inférieure) a montré un accroissement de la vitesse de dégradation d'environ un facteur 2.

➤ Réactivité de la 9,10-anthraquinone :

Lors de l'étude de la réactivité de la 9,10-anthraquinone (Anth) adsorbée sur des particules de silice, les différentes expériences réalisées ont montré une absence de réactivité dans nos conditions expérimentales avec O_3 et NO_2 . En revanche, la 9,10-anthraquinone a été oxydée lors de son exposition à OH, permettant ainsi de déterminer une constante de vitesse de pseudo-premier ordre de la réaction ($\text{Anth} + \text{OH}$) égale à $(2,8 \pm 0,7) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Ainsi, si les expériences de réactivité de l'anthraquinone avec O_3 et NO_2 ne peuvent pas être dissociées de la désorption, la dégradation observée avec le radical OH est totale. La Figure IV.8 présente les points expérimentaux obtenus lors de l'étude des réactions de l'Anth adsorbée sur la silice avec O_3 , NO_2 et OH, ainsi que la désorption (négligeable dans nos conditions expérimentales) (Cf. Article n°4).

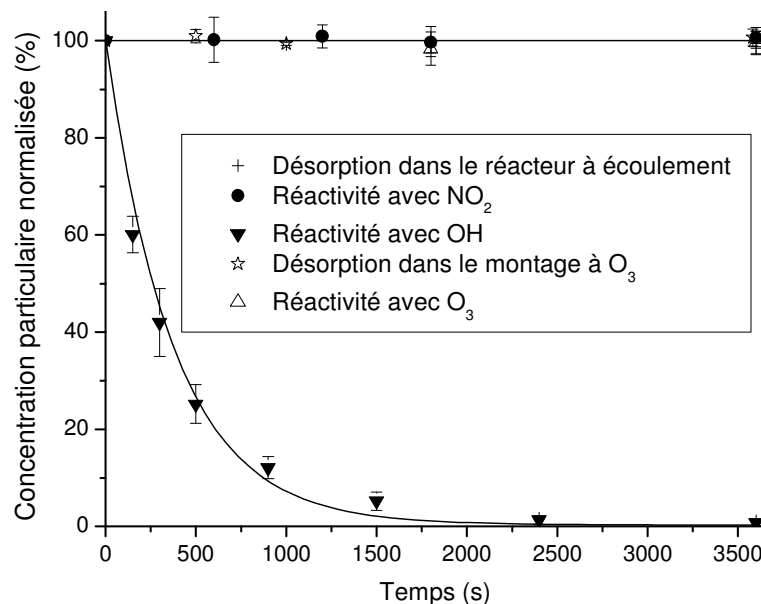


Figure IV.8 : Courbes de désorption et d'oxydation de la 9,10-anthraquinone adsorbée sur des particules de silice avec l'ozone ($[\text{O}_3] = 5.4 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$), le dioxyde d'azote ($[\text{NO}_2] = 2.7 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$) et le radical OH. Chaque point est une moyenne de trois points expérimentaux, la barre d'erreur représentant $\pm 1 \sigma$ (écart-type expérimental).

Les concentrations en O_3 et NO_2 utilisées lors de ces expériences étant supérieures d'environ deux ordres de grandeur aux concentrations atmosphériques moyennes, on peut en déduire que ces deux oxydants ne constituent pas des sources de dégradation atmosphérique pour la 9,10-anthraquinone. En revanche, les radicaux OH peuvent être impliqués dans la dégradation troposphérique de la 9,10-anthraquinone. Il restera à valider ce résultat en calibrant la concentration initiale en OH dans le réacteur.

➤ HAP sur les suies de kérosène :

L'étude de la réactivité avec O_3 des HAP présents sur les suies de kérosène a été entreprise pour voir l'influence d'une matrice naturelle sur la réactivité des HAP. Elle a permis de mettre en évidence, comme pour les particules de graphite, l'apparition d'un plateau pour tous les composés étudiés, montrant qu'une partie des HAP étudiés n'est pas disponible à l'oxydation par O_3 .

Sur la Figure IV.9, les différentes courbes d'oxydation obtenues pour les onze HAP étudiés montrent que pour ces particules l'incertitude sur les valeurs mesurées est plus importante que dans le cas de particules modèles. L'étude menée précédemment par Estève (2002) dans notre groupe avait déjà montré que la réactivité hétérogène des HAP conduisait à des incertitudes plus importantes en considérant des particules issues de la combustion de moteur diesel (NIST SRM 1650a) par exposition à d'autres oxydants (OH et NO_2). De plus, l'observation des courbes de dégradation obtenues montre que, généralement, pour les particules utilisées, le plateau observé sera d'autant plus élevé que le HAP est léger. La difficulté de l'étude des réactions des HAP présents sur ce type de particules peut également être liée aux nombreux autres composés susceptibles d'être présents sur ces particules, qui peuvent interférer sur la réactivité, mais aussi sur l'analyse des HAP (contrairement au cas des particules modèles). Sur ces particules, les composés peuvent être présents sur plusieurs couches, à l'inverse des particules modèles pour lesquelles la quantité de composé adsorbé à leur surface est bien inférieure à la monocouche.

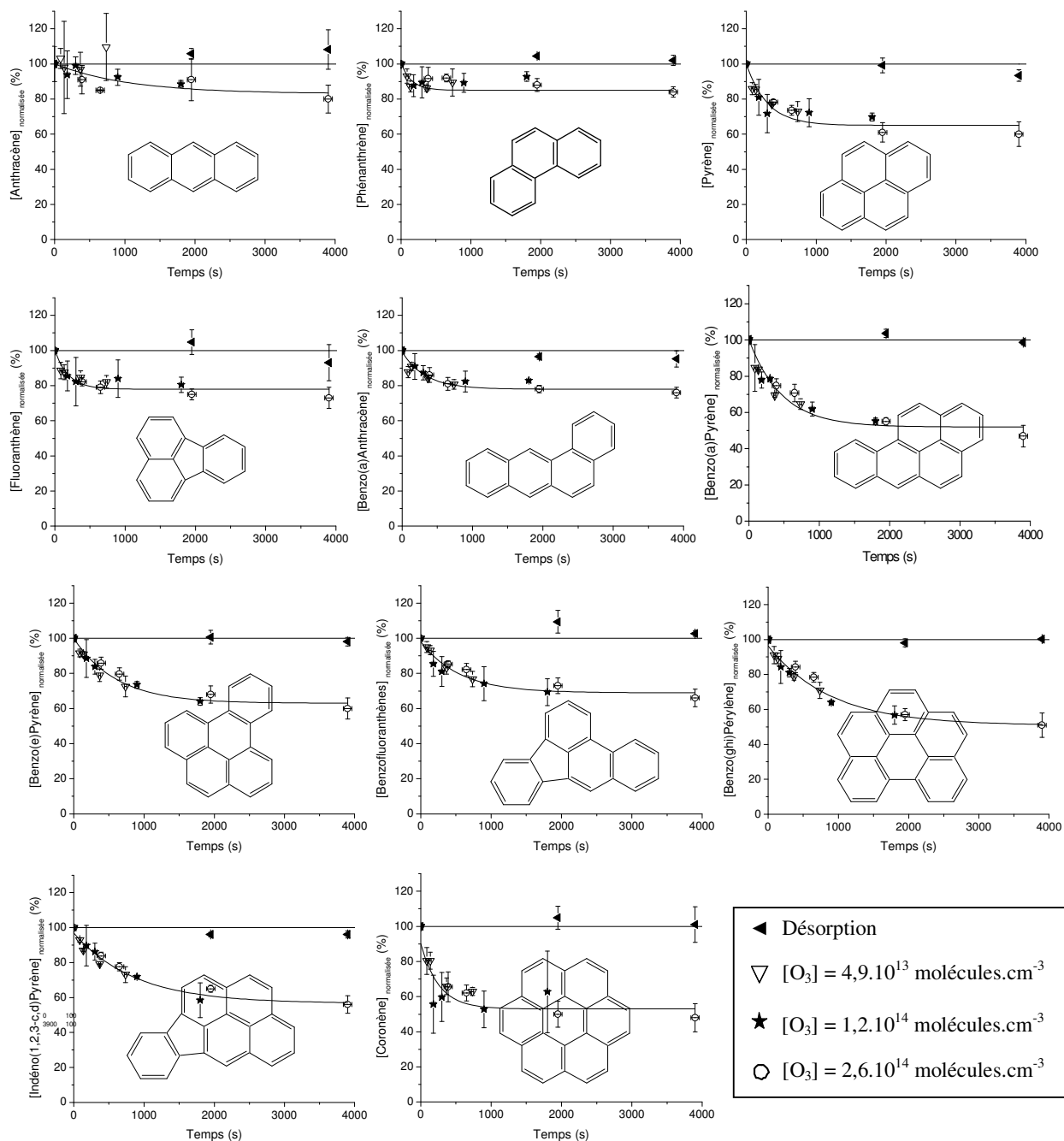


Figure IV.9 : Courbes de désorption et d'oxydation avec O_3 des différents HAP étudiés sur les suies de kérosène pour $[O_3] = 1,2 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³, choisie comme concentration de référence pour présenter les points expérimentaux. Chaque point est une moyenne de trois points expérimentaux, la barre d'erreur représentant $\pm 1 \sigma$ (écart-type expérimental).

Les constantes de vitesse de second ordre des réactions de O_3 avec les HAP étudiés sur les suies de kérosène sont présentées dans le Tableau IV.1. Du fait de la plus grande imprécision des mesures et de la présence de plateaux, la détermination des constantes de

vitesse s'avère plus délicate que dans le cas des particules modèles, notamment en ce qui concerne les HAP les plus légers. Cependant, la comparaison des constantes de vitesse de second ordre avec celles obtenues précédemment par Perraudin (2004) sur des particules de graphite montre que les valeurs sont relativement proches de celles déterminées pour des particules modèles, montrant ainsi que les particules de graphite constituent un bon modèle de particules carbonées.

| | Constantes cinétiques du second ordre ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) | |
|------------------------------|---|--------------------------------|
| | Graphite* | Suies |
| Phénanthrène | $(2,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-17}$ | $(5,5 \pm 3,0) \cdot 10^{-17}$ |
| Anthracène | $(9,8 \pm 3,4) \cdot 10^{-17}$ | $(1,1 \pm 3,0) \cdot 10^{-17}$ |
| Fluoranthène | $(1,9 \pm 7,4) \cdot 10^{-17}$ | $(2,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-17}$ |
| Pyrène | $(2,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-17}$ | $(2,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-17}$ |
| Benzo[a]anthracène | $(2,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-17}$ | $(3,4 \pm 1,1) \cdot 10^{-17}$ |
| Chrysène | $(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-17}$ | / |
| Benzo[k]fluoranthène | $(1,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-17}$ | / |
| Benzo[b,j et k]fluoranthènes | / | $(1,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-17}$ |
| Benzo[e]pyrène | $(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-17}$ | $(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-17}$ |
| Benzo[a]pyrène | $(5,3 \pm 1,5) \cdot 10^{-17}$ | $(1,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-17}$ |
| Indéno[1,2,3,cd]pyrène | $(1,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-17}$ | $(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-17}$ |
| Benzo[ghi]pérylène | $(1,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-17}$ | $(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-17}$ |
| Coronène | $(1,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-17}$ | $(3,7 \pm 1,5) \cdot 10^{-17}$ |

Tableau IV.1 : Comparaison des constantes de vitesse de second ordre pour les réactions de O_3 avec les HAP étudiés sur des suies de kérosène, avec celles obtenues par Perraudin (2004) sur des particules de graphite (marquées par *). L'incertitude sur les constantes de second ordre a été calculée à partir des incertitudes sur les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre et des incertitudes sur les concentrations en oxydant dans la phase gazeuse.

➤ Bilan de l'étude cinétique :

Les constantes cinétiques mesurées au cours de ce travail pour les particules de silice et de graphite sont présentées dans le Tableau IV.2.

| | Constantes de second ordre à 295 K ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) | | Constantes de pseudo- premier ordre (s^{-1}) |
|--|--|---------------------------------|--|
| | O_3 | NO_2 | OH |
| Pyrène (500 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ de silice) | $(3,2 \pm 0,7) \times 10^{-16}$ | $(9,3 \pm 2,3) \times 10^{-17}$ | $(8,2 \pm 2,4) \times 10^{-3}$ |
| Pyrène (50 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ de silice) | $(8,5 \pm 2,0) \times 10^{-16}$ | $(1,9 \pm 0,5) \times 10^{-16}$ | Pas étudié |
| 1-hydroxypyrene (500 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ de silice) | $(7,7 \pm 1,4) \times 10^{-16}$ | / | / |
| 1-nitropyrene (500 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ de silice) | $(2,2 \pm 0,5) \times 10^{-17}$ | $(6,2 \pm 1,5) \times 10^{-18}$ | $(3,1 \pm 0,8) \times 10^{-3}$ |
| 1-nitropyrene (500 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ de graphite) | $(1,9 \pm 0,5) \times 10^{-17}$ | Pas étudié | $(2,7 \pm 0,7) \times 10^{-3}$ |
| 9,10-anthraquinone (500 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ de silice) | Pas de réactivité | Pas de réactivité | $(2,8 \pm 0,7) \times 10^{-3}$ |

Tableau IV.2 : Constantes de vitesse de second ordre pour les réactions des HAP étudiés avec O_3 et NO_2 et constantes de vitesse de pseudo-premier ordre pour les réactions du radical OH en présence de NO_2 . Les incertitudes sur les constantes de vitesse de second ordre ont été calculées à partir des incertitudes sur les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre et de celles sur les concentrations en oxydant dans la phase gazeuse.

L'étude des différents composés a permis de mettre en évidence des différences de réactivité. Ainsi, les constantes de vitesse de second ordre obtenues pour les réactions du pyrène, du 1-hydroxypyrene et du 1-nitropyrene avec O_3 ont notamment montré l'influence des substituants sur la réactivité. En effet, le 1-hydroxypyrene est deux fois plus réactif que le pyrène qui est lui-même quinze fois plus réactif que le 1-nitropyrene. L'étude de la réactivité avec OH et NO_2 du pyrène et du 1-nitropyrene adsorbés sur des particules de silice confirme la plus grande stabilité du 1-nitropyrene par rapport au pyrène. Ces résultats montrent l'importance d'étudier le devenir de tels composés pour mieux déterminer leur temps de vie et donc leurs impacts atmosphérique et sanitaire.

L'effet de la concentration particulaire en pyrène sur des particules de silice a également été testé sur la réactivité avec O_3 et NO_2 , pour deux concentrations particulières : 500 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ et 50 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. Les constantes cinétiques mesurées ont montré que l'effet de la concentration particulaire en HAP était très important. Ainsi, pour une concentration d'environ 50 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, les constantes de vitesse de second ordre obtenues sont, respectivement avec O_3 et NO_2 , environ trois et deux fois plus élevées que pour une concentration particulaire en pyrène d'environ 500 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Perraudin (2004) qui avait mis en évidence que ce paramètre semblait déterminant lors des mesures des vitesses des réactions des HAP avec O_3 et NO_2 . L'environnement du HAP étudié sur les particules joue également un rôle essentiel. Ainsi, la vitesse de dégradation avec l'ozone du pyrène adsorbé sur des particules de silice à 500 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, en présence de douze

autres HAP (avec des concentrations particulières similaires) est de $(5,9 \pm 1,3) \times 10^{-17}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Perraudin, 2004) quand elle est de $(3,2 \pm 0,7) \times 10^{-16}$ pour le pyrène adsorbé individuellement sur des particules de silice à $500 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. La réactivité avec NO_2 conduit également à des observations similaires, montrant que ce paramètre semble critique pour mieux comprendre les facteurs gouvernant les vitesses de dégradation des HAP en phase hétérogène. Des études sont actuellement poursuivies afin de proposer un modèle décrivant l'influence de la concentration particulaire des espèces adsorbées sur leur réactivité.

Enfin, l'influence de la nature des particules modèles utilisées a aussi été testée. Les particules de silice ont permis de mettre en évidence que, quel que soit le composé, celui-ci disparaît en totalité après un temps d'exposition suffisant à l'oxydant. En revanche, dans le cas des particules de graphite et de suies de kérosène, l'apparition d'un plateau après un certain temps d'exposition à l'oxydant, a montré qu'une partie des composés n'est pas disponible à l'oxydation. Ces résultats confirment les observations de travaux précédents qui avaient montré le caractère total des réactions des HAP sur les mêmes particules de silice et l'apparition d'un plateau pour les particules de graphite ou diesel (Estève, 2002 ; Perraudin, 2004). Il semble que lorsque les HAP sont adsorbés sur des particules carbonées, une partie n'est pas disponible à l'oxydation. Ceci est cohérent avec l'observation de l'effet de vieillissement des particules atmosphériques lors de leur transport. En revanche, en ce qui concerne les vitesses de réaction, dans le cas du 1-nitropyrene, que ce soit avec O_3 ou OH , la nature des particules ne semble pas avoir d'influence, les valeurs obtenues pour la silice et le graphite étant similaires, aux incertitudes près.

L'étude de la réactivité avec O_3 des HAP présents sur les suies de kérosène a permis de mettre en évidence que les constantes de vitesse mesurées sont relativement proches de celles obtenues pour le graphite (Perraudin, 2004). L'incertitude, plus importante pour les HAP les plus légers, peut expliquer des écarts plus importants, notamment pour l'anthracène (facteur 10). L'influence de la concentration particulaire et de l'environnement des HAP sur les particules carbonées semble moins importante que dans le cas des particules de silice. En effet, contrairement aux modèles, les concentrations en HAP sont logiquement différentes pour chaque HAP considéré sur les suies, du fait de leur mode de génération lors de la combustion. Pourtant, les constantes cinétiques sont très proches de celles obtenues sur le graphite pour des concentrations en HAP bien supérieures. De plus, même si d'autres

composés sont susceptibles d'être présents sur ces particules, la réactivité des HAP semble peu influencée par ces différents paramètres.

Enfin, l'étude de la réactivité de la 9,10-anthraquinone adsorbée sur des particules de silice a permis de mettre en évidence l'absence de réactivité de ce composé vis-à-vis de l'ozone et du dioxyde d'azote, même pour des concentrations en oxydant très largement supérieures aux concentrations atmosphériques. En revanche, l'étude de la réactivité avec OH a montré une dégradation totale de la 9,10-anthraquinone. Cette étude devra être poursuivie afin de proposer une constante de vitesse de second ordre pour cette réaction.

C – Etude des produits d'oxydation

Suite à l'étude cinétique, l'identification des produits d'oxydation des composés adsorbés individuellement sur les particules a été entreprise. Après optimisation de l'extraction, les composés ont été séparés puis détectés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM), en mode balayage d'ions (50 - 550 uma) (Cf. Partie II.7).

L'étude des produits d'oxydation du pyrène et du 1-nitropyrene adsorbés sur de la silice et exposés à NO_2 a montré la formation de 1-nitropyrene (pour le pyrène), et des 1,3-dinitropyrene, 1,6-dinitropyrene et 1,8-dinitropyrene (pour le 1-nitropyrene) (Cf. Figure IV.10 et Article n°1). La confirmation de l'identification de ces composés a été effectuée par CG-SM en utilisant des composés étalons (temps de rétention, spectres de masse). Les mêmes produits d'oxydation ont été identifiés dans le cas des particules de graphite.

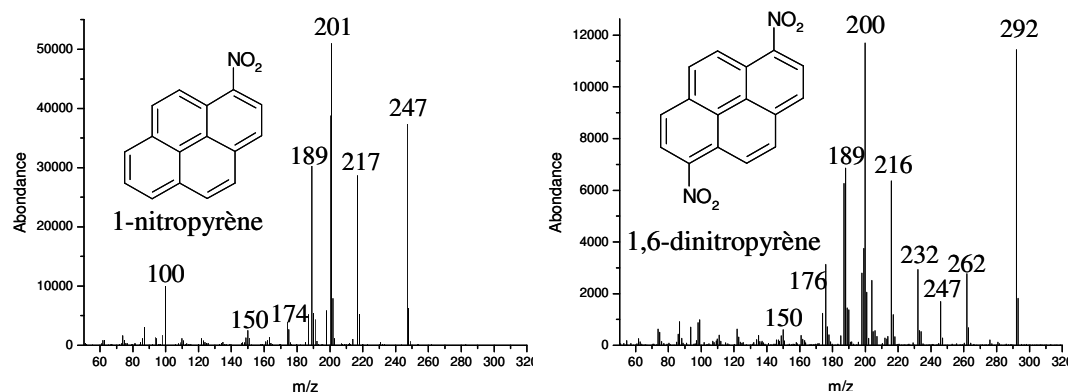


Figure IV.10 : Spectres de masse du 1-nitropyrene et du 1,6-dinitropyrene, identifiés comme produits de la réaction de NO_2 , avec respectivement le pyrène et le 1-nitropyrene adsorbés sur des particules de silice.

Après identification des produits majoritaires d'oxydation du pyrène et du 1-nitropyrene avec NO_2 , la quantification de ces produits a été effectuée après optimisation du protocole analytique (Cf. Figure IV.11). Le bilan carboné est très proche de 100 %, ce qui montre que ces produits d'oxydation identifiés sont bien les seuls produits issus des réactions du pyrène et du 1-nitropyrene avec NO_2 . Ainsi, le pyrène est transformé à 100 % en 1-nitropyrene (Cf. Figure IV.12) alors que ce dernier est transformé à 100 % en trois dinitropyrenes (Cf. Figure IV.13). La mesure des constantes de vitesse de second ordre de formation des produits montre, aux incertitudes près, des valeurs similaires à celles obtenues pour l'oxydation du pyrène et du 1-nitropyrene, validant ainsi les valeurs de ces dernières.

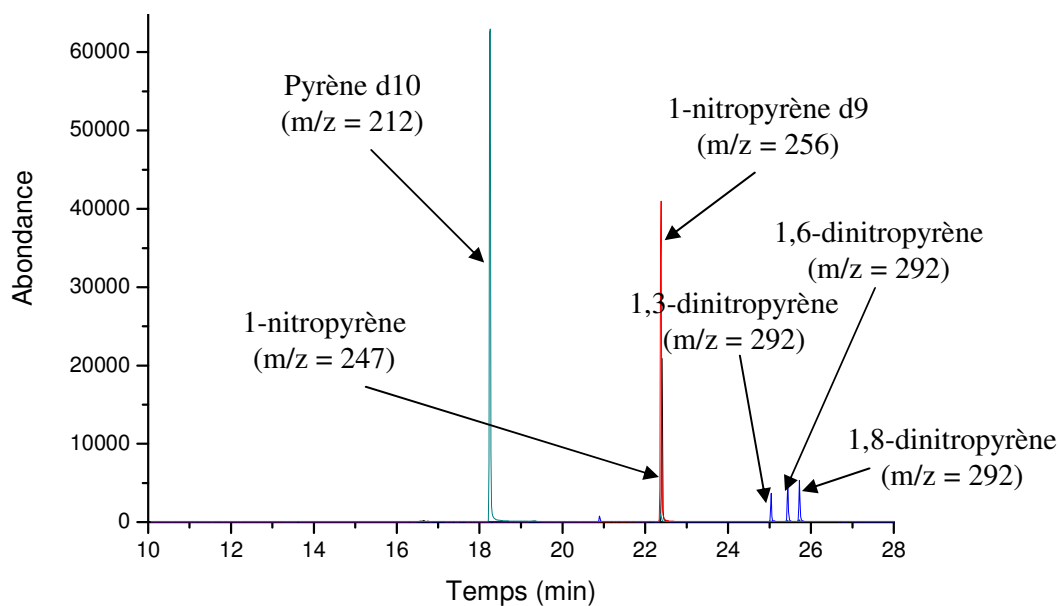


Figure IV.11 : Chromatogramme d'un échantillon de particules où du 1-nitropyrrène a été exposé pendant 40 minutes au dioxyde d'azote ($[\text{NO}_2] = 2,1 \times 10^{14}$ molécules. cm^{-3}).

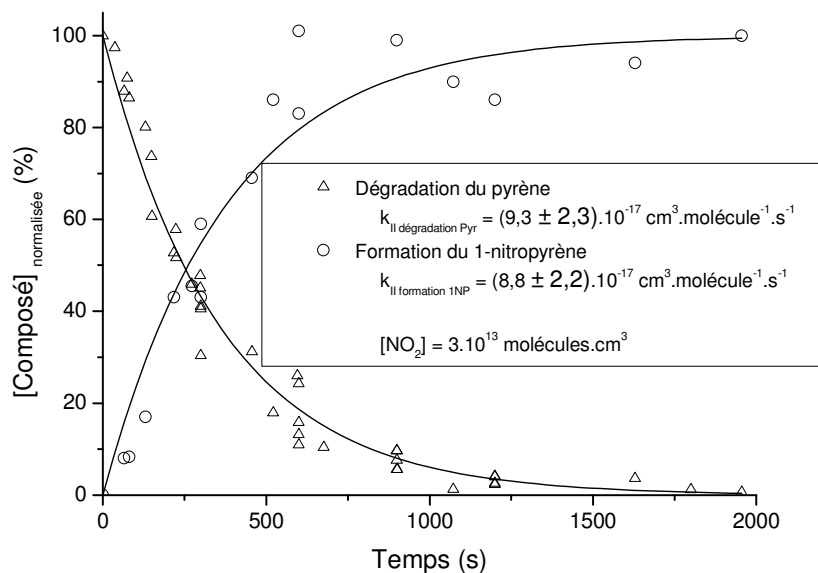


Figure IV.12 : Dégradation du pyrène et formation du 1-nitropyrrène sur des particules de silice en fonction du temps d'exposition au dioxyde d'azote ($[\text{NO}_2] = 3,0 \times 10^{13}$ molécules. cm^{-3}). Les concentrations particulières présentées sont normalisées par rapport à la concentration initiale de pyrène sur les particules.

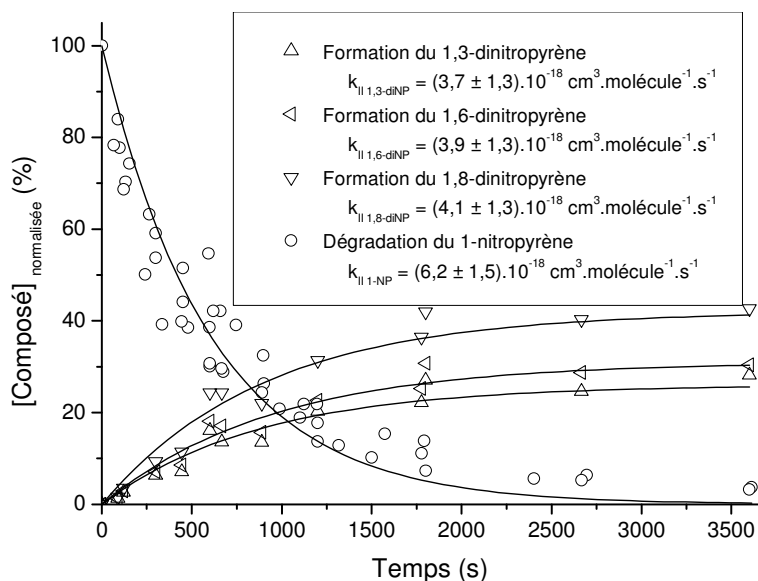


Figure IV.13 : Dégradation du 1-nitropyrrène et formation des 1,3-, 1,6- et 1,8-dinitropyrrènes adsorbés sur des particules de silice en fonction du temps d'exposition au dioxyde d'azote ($[\text{NO}_2] = 2,7 \times 10^{14} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$). Les concentrations particulières présentées sont normalisées par rapport à la concentration initiale de 1-nitropyrrène sur les particules.

Les mécanismes proposés, impliqués dans les deux réactions, sont basés sur le départ d'une molécule d'acide nitreux. Dans un premier temps, NO_2 s'additionne au carbone le plus électrophile (position 1 pour le pyrène ou positions 3, 6 et 8 pour le 1-nitropyrrène). Une deuxième molécule de NO_2 s'additionne ensuite en position alpha pour amener au départ de HONO, par l'abstraction d'un atome d'hydrogène de la position 1 pour le pyrène ou d'une des positions 3, 6 ou 8 pour le 1-nitropyrrène. La Figure IV.14 présente le mécanisme réactionnel proposé pour la nitration du pyrène (Cf. Article n°1).

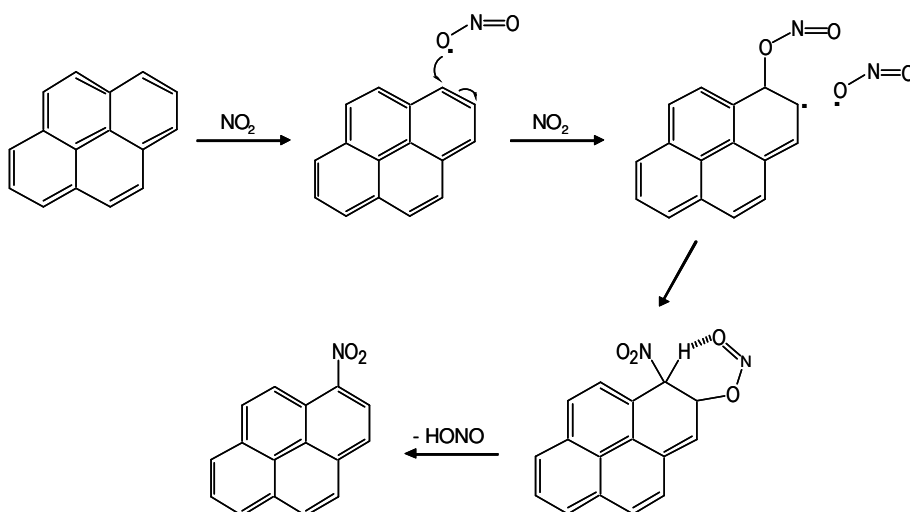


Figure IV.14 : Mécanisme réactionnel proposé pour la nitration du pyrène.

La formation des produits d'oxydation a également été étudiée pour les réactions avec O_3 . Pour le 1-hydroxypyrene et le 1-nitropyrene, aucun produit n'a pu être identifié suite à des problèmes d'extraction ou autres. En ce qui concerne le pyrene, plusieurs produits d'oxydation ont pu être identifiés, mais non quantifiés du fait du manque de composés étalons disponibles (Cf. Article n°2).

Après analyse par CG-SM et par étude des ions formés, la 4-oxapyrène-5-one (Cf. Figure IV.15) et le phénanthrène-4,5-dialdéhyde (Cf. Figure IV.16) ont été identifiés par comparaison du spectre obtenu avec ceux rapportés dans d'autres travaux similaires.

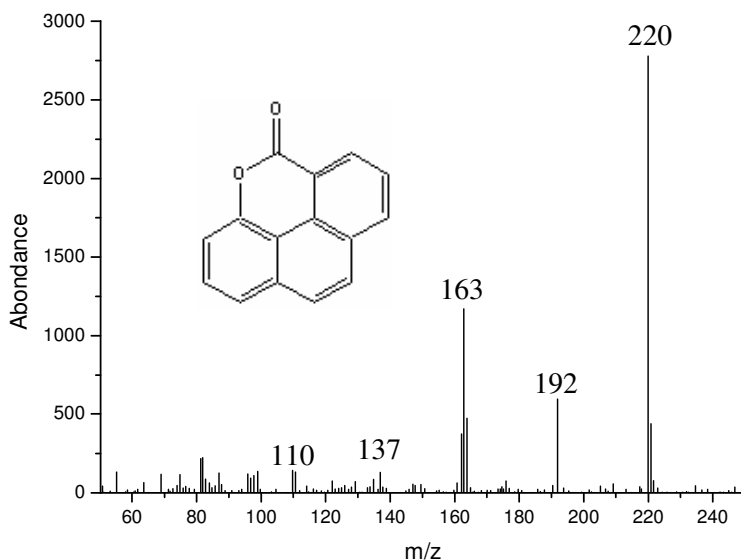


Figure IV.15 : Spectre de masse de la 4-oxapyrène-5-one, produit d'oxydation identifié lors de l'exposition du pyrene adsorbé sur des particules de silice avec l'ozone.

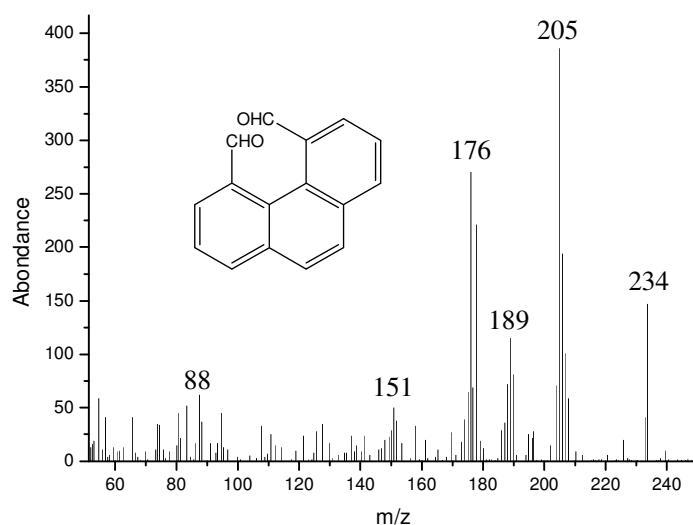


Figure IV.16 : Spectre de masse du phénanthrène-4,5-dialdéhyde, produit d'oxydation identifié après exposition du pyrene adsorbé sur de la silice à l'ozone.

La Figure IV.17 présente le mécanisme proposé conduisant à la formation de la 4-oxapyrène-5-one et du phénanthrène-4,5-dialdéhyde. La structure de ces composés implique l'ozonolyse de la double liaison 4,5-C-C, probablement par la formation d'un intermédiaire de Criegee. L'hydrolyse de ce dernier peut conduire au phénanthrène-4,5-dialdéhyde et au départ d'une molécule de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). En ce qui concerne la 4-oxapyrène-5-one, elle peut être formée après condensation et élimination d'une molécule d'eau. Cette étape intervient probablement après l'oxydation du phénanthrène-4,5-dialdéhyde par O_3 .

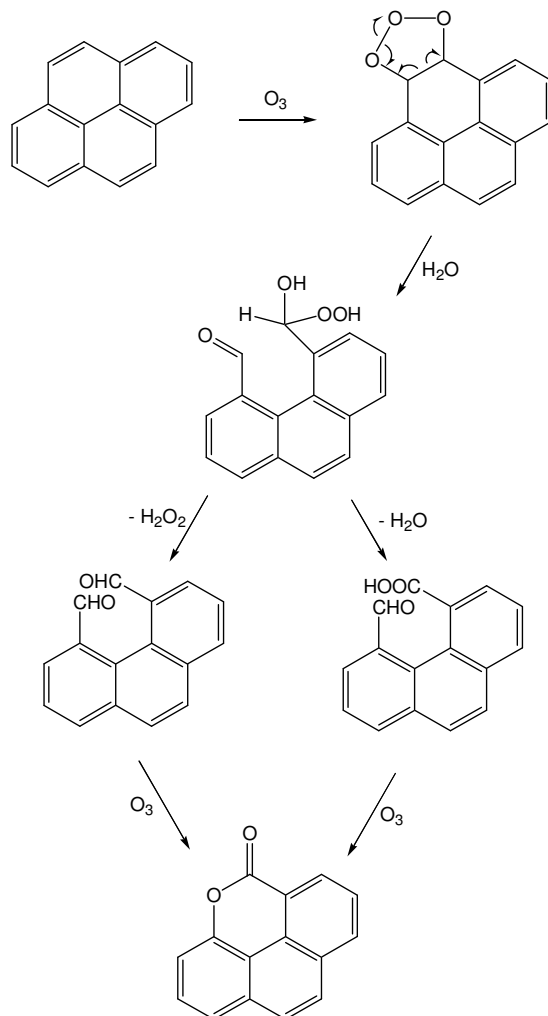


Figure IV.17 : Mécanisme proposé pour la réaction hétérogène du pyrène avec l’ozone menant à la formation de la 4-oxapyrène-5-one et du phénanthrène-4,5-dialdéhyde.

D'autres composés ont également été détectés lors de l'analyse par CG-SM. Cependant, leurs spectres de masse n'ont pas toujours permis leur identification. Ainsi, le spectre de masse présenté sur la Figure IV.18 montre que le produit d'oxydation détecté a une structure phénanthrénique (probablement due à l'ouverture d'une double liaison du

pyrène), mais l'ion moléculaire n'a pas pu être détecté, rendant l'identification de ce composé difficile.

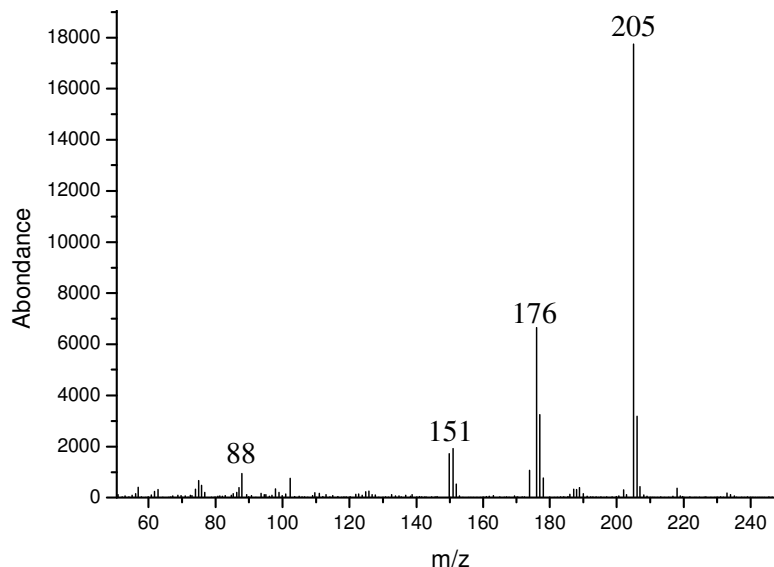


Figure IV.18 : Spectre de masse d'un produit d'oxydation du pyrène adsorbé sur de la silice avec l'ozone.

Le 1-hydroxypyrene a également été identifié et quantifié comme produit d'oxydation du pyrène avec l'ozone avec un rendement maximal de seulement 0,1 % par rapport à la concentration moléculaire de départ du pyrène. La Figure IV.19 présente le mécanisme proposé pour la formation du 1-hydroxypyrene, faisant intervenir une molécule d'eau. Contrairement aux mécanismes précédents, pour le 1-hydroxypyrene, le mécanisme fait intervenir une addition électrophile de l'ozone et non l'ozonolyse d'une double liaison.

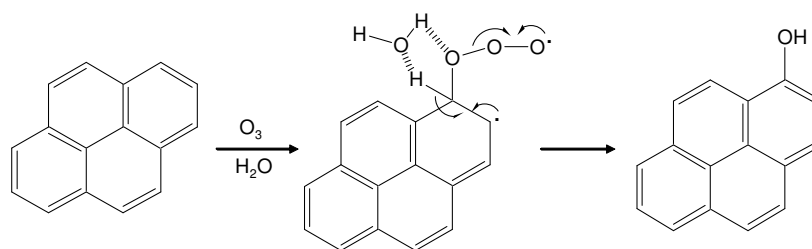


Figure IV.19 : Mécanisme proposé pour la réaction hétérogène du pyrène avec l'ozone menant à la formation du 1-hydroxypyrene.

En ce qui concerne l'étude de la réactivité avec OH, en présence de NO₂, du pyrène adsorbé sur des particules de silice, seuls les 1-nitropyrene et 1-hydroxypyrene ont été identifiés. Cependant, leurs rendements ne dépassent pas 33 % par rapport à la concentration

moléculaire de départ, laissant penser que d'autres produits d'oxydation sont formés au cours de cette réaction. L'étude de la réactivité du 1-nitropyrene avec OH (+ NO₂) n'a pas permis d'identifier de produits d'oxydation, que ce soit sur des particules de silice ou de graphite (Cf. Article n°3). Enfin, l'étude de l'oxydation de la 9,10-anthraquinone a permis l'identification d'un produit d'oxydation : la 1-hydroxy-9,10-anthraquinone (Cf. Figure IV.20), mais n'a pas permis d'identifier d'autres produits d'oxydation (Cf. Article n°4).

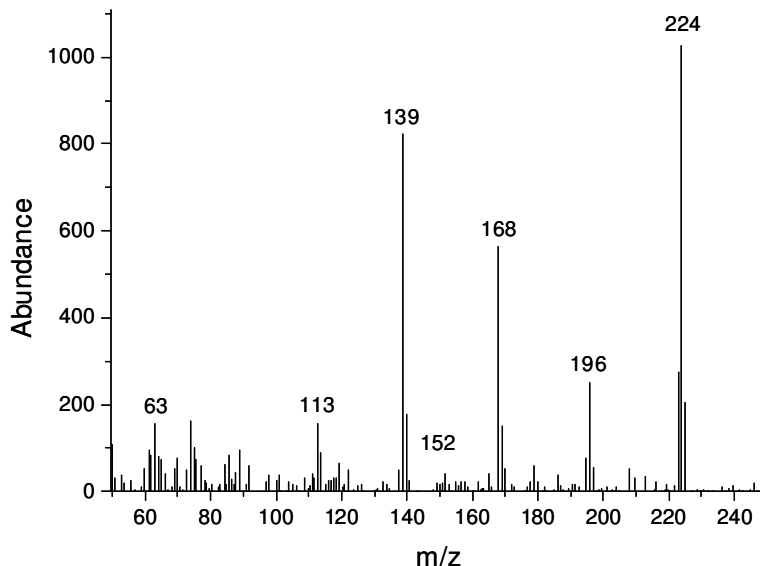


Figure IV.20 : Spectre de masse de la 1-hydroxy-9,10-anthraquinone, produit d'oxydation identifié lors de l'exposition de la 9,10-anthraquinone à OH en présence de NO₂.

En résumé, l'étude des produits d'oxydation a permis d'identifier et de quantifier les produits formés lors de la réactivité hétérogène avec NO₂. Les réactivités avec l'ozone et OH conduisent à la formation de composés plus nombreux et plus difficiles à analyser, rendant l'identification, mais aussi la quantification, plus difficiles.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'importance des HAP nitrés et oxygénés dans l'atmosphère, très peu étudiés que ce soit en phase gazeuse ou particulaire, nous a interrogé sur l'impact sanitaire et environnemental des composés aromatiques polycycliques. Ce travail a eu pour but d'initier l'étude de la réactivité de tels composés dans l'atmosphère, en présence d'oxydants troposphériques, afin de mieux connaître leur devenir. Ainsi, la dégradation de plusieurs CAP d'intérêts atmosphériques (pyrène, 1-hydroxypyrene, 1-nitropyrene et 9,10-anthraquinone) adsorbés sur des particules modèles de silice ou de graphite, a été étudiée. Deux aspects ont ainsi particulièrement retenu notre attention :

- la détermination de leurs constantes de vitesse de dégradation avec différents oxydants troposphériques (O_3 , NO_2 et OH).
- l'identification des produits d'oxydation, amenant à la proposition de mécanismes réactionnels.

Dans un premier temps, un protocole analytique a été adapté afin de pouvoir extraire les composés adsorbés sur les particules de silice et de graphite, et de les quantifier par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. La technique d'extraction par fluide pressurisée a été retenue car elle permet d'obtenir de bon rendement d'extraction.

Suite à ces développements méthodologiques, les cinétiques des réactions d'oxydation ont pu être mesurées. Les points expérimentaux, correspondant à la variation des concentrations particulières en CAP mesurées en fonction du temps d'exposition à l'oxydant, ont été simulés par des courbes exponentielles de premier ordre. La proportionnalité obtenue entre les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre et les concentrations en oxydant en phase gazeuse a permis de montrer l'élémentarité des réactions, et ainsi de proposer des constantes de vitesse homogènes à des constantes de vitesse de second ordre pour les réactions avec O_3 (pyrène, 1-hydroxypyrene et 1-nitropyrene) et NO_2 (pyrène et 1-nitropyrene). Les valeurs obtenues ont montré l'influence des substituants (OH et NO_2) sur la vitesse de dégradation du pyrène. Ainsi, le pyrène a montré une réactivité deux fois plus faible vis-à-vis de l'ozone que celle du 1-hydroxypyrene alors qu'il était pratiquement quinze fois plus réactif que le 1-nitropyrene. La stabilité de ce dernier par rapport au pyrène a également été confirmée lors de l'étude de ses réactions avec NO_2 et OH.

La 9,10-anthraquinone adsorbée sur des particules de silice a, quant à elle, montré une absence de réactivité avec O_3 et NO_2 , alors qu'elle réagit rapidement avec le radical OH. Ces résultats montrent l'importance de telles études pour mieux connaître les puits des composés

présents dans l'atmosphère, et ainsi mieux comprendre leurs temps de vie, et donc leurs devenir.

L'influence de plusieurs paramètres sur les cinétiques de dégradation des CAP a été abordée : nature des particules, concentration particulaire en CAP... Il a ainsi été confirmé qu'une partie des composés étudiés, lorsqu'ils sont adsorbés sur des particules carbonées ne sont pas disponibles à l'oxydation. Les courbes cinétiques obtenues conduisent ainsi à la formation de plateaux, quel que soit l'oxydant utilisé. La concentration particulaire en CAP, quant à elle, a aussi une influence sur les vitesses de dégradation. Ainsi, les constantes de vitesse mesurées dans le cas de la réaction hétérogène de l'ozone avec le pyrène sont environ trois fois plus importantes lorsque l'on fait varier la concentration particulaire en pyrène sur des particules de silice de $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ à $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Des études par spectroscopie RAMAN confocales sont actuellement en cours pour expliquer ces observations.

L'étude de la réactivité de l'ozone avec onze HAP émis lors de la combustion de kérosène a montré que, quel que soit le HAP considéré, les constantes de vitesse de second ordre (malgré des incertitudes plus importantes que dans le cas des particules modèles) étaient similaires à celles déterminées dans une étude précédente dans notre laboratoire pour des particules de graphite, confirmant la validité de notre modèle.

Au cours de ce travail, des études de détermination (identification et quantification, lorsque cela a été possible) des produits d'oxydation ont également été menées. Ainsi, le 1-nitropyrène et trois dinitropyrènes, des substances reconnues comme cancérigènes, ont été identifiés lors des réactions respectives d'oxydation par NO_2 du pyrène et du 1-nitropyrène. La quantification de la formation de ces produits a permis d'obtenir une balance carbonée proche de 100 %, mais également de valider leurs vitesses de formation. La détermination des produits d'oxydation du pyrène avec O_3 a permis d'identifier plusieurs composés tels que la 4-oxapyrène-5-one et le phénanthrène-4,5-dialdéhyde. Cependant, tous les produits d'oxydation formés lors des réactions étudiées au cours de ce travail n'ont pu être identifiés.

Cette thèse conduit à de nombreuses perspectives : en premier lieu, la suite de la détermination des produits d'oxydation qui n'ont pas pu être identifiés lors de ce travail, afin de compléter les bilans carbonés des différentes réactions étudiées. Pour cela, il faudra améliorer l'extraction des produits, mais également développer les méthodologies d'analyse à

employer pour mieux détecter ces composés (d'autres méthodes d'ionisation, HPLC-MS, GC-ToF...). Ainsi, les mécanismes chimiques détaillant la formation des produits d'oxydation grâce à une identification complète de ces produits, mais aussi des intermédiaires radicalaires intervenant dans les processus, seront étudiés. L'analyse simultanée de la phase gazeuse par spectrométrie de masse couplée en ligne au réacteur permettra également de compléter ces mécanismes réactionnels.

Afin de se rapprocher au mieux des conditions atmosphériques, il conviendra d'étudier la réactivité des CAP présents sur des particules réelles (suies issus de brûleur ou récoltées lors de campagnes de mesures). Ceci permettra de mieux comprendre l'influence de la nature des interactions entre les CAP et les particules, mais aussi de la concentration des CAP particulières, sur leur réactivité hétérogène.

Ayant étudié individuellement les réactions hétérogènes des CAP afin de proposer des paramètres cinétiques relatifs à leur élémentarité, il s'agira ensuite d'étudier les réactions en présence de lumière et de l'ensemble des oxydants, conditions plus proches de la réalité, et vecteurs de nouveaux mécanismes photochimiques, comme cela a été montré récemment.

Enfin, la toxicité des produits d'oxydation (notamment leur génotoxicité à l'aide du SOS Chromotest) sera mesurée en fonction de l'avancement des réactions, afin d'évaluer leur impact sanitaire. Ce travail a déjà été initié dans notre groupe avec l'aide de J. Cachot.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abbey, D.E., Nishino, N., McDonnell, W.F., Burchette, R.J., Knutsen, S.F., Beeson, W. L. et Yang, J.X.** (1999). *Long-term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in nonsmokers.* American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine **159**, 373-382.
- Adonis, M.I., Riquelme, R.M., Martinez, V.D., Gil, L., Rios, C., Rodriguez, L. et Rodriguez, E.M.** (2003). *PAHs and mutagenicity of inhalable and respirable diesel particulate matter in Santiago, Chile.* Polycyclic Aromatic Compounds **23**, 495-514.
- Airparif** (2008). *La qualité de l'air en Ile-de-France en 2007.* Rapport, 83 pp.
- Albinet, A.** (2006). *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et leurs dérivés nitrés et oxygénés dans l'air ambiant : caractérisation physico-chimique et origine.* Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 408 pp.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. et Villenave, E.** (2006). *Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation.* Journal of Chromatography A **1121**,106-113.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. et Villenave, E.** (2007). *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources.* Science of the Total Environment **384**, 280-292.
- Alebić-Juretić, A., Cvitaš, T. et Klasinc, L.** (1990). *Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier.* Environmental Science and Technology **24**, 62-66.
- Allen, J.O., Dookeran, N.M., Smith, K.A., Sarofim, A.F., Taghizadeh, K. et Lafleur, A.L.** (1996). *Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts.* Environmental Science and Technology **30**, 1023-1031.
- Allen, J.O., Dookeran, N.M., Taghizadeh, K., Lafleur, A.L., Smith, K.A. et Sarofim, A.F.** (1997). *Measurement of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol.* Environmental Science and Technology **31**, 2064-2070.

- Andreae, M.O.** (1995). *Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels*. World survey of climatology, Futures climates of the world. A. Henderson-Sellers. Amsterdam, Elsevier. **16**, 341-392.
- Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R. et Aschmann, S.M.** (1989). *Nitroarene products from the gas-phase reactions of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radical and N₂O₅*. International Journal of Chemical Kinetics **21**, 775-799.
- Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R. et Winer, A.M.** (1987). *Polycyclic aromatic hydrocarbon and nitroarene concentrations in ambient air during a wintertime high-NO_x episode in the Los Angeles basin*. Atmospheric Environment - Part A General Topics **21**, 1437-1444.
- Atkinson, R. et Arey, J.** (1994). *Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: Formation of atmospheric mutagens*. Environmental Health Perspectives **102**, 117-126.
- Atkinson, R. et Arey, J.** (2007). *Mechanisms of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons and PAHs with OH and NO₃ radicals*. Polycyclic Aromatic Compounds **27**, 15-40.
- Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B. et Aschmann, S.M.** (1987). *Kinetics and products of the gas-phase reactions of OH radicals and N₂O₅ with naphthalene and biphenyl*. Environmental Science and Technology **21**, 1014-1022.
- Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B. et Aschmann, S.M.** (1990). *Kinetics and nitro-products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene-d₈, fluoranthene-d₁₀, and pyrene*. International Journal of Chemical Kinetics **22**, 999-1014.
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., Arey, J. et Zielinska, B.** (1989). *Gas-phase atmospheric chemistry of 1- and 2-nitronaphthalene and 1,4-naphthoquinone*. Atmospheric Environment **23**, 2679-2690.
- Avakian, M.D., Dellinger, B., Fiedler, H., Gullet, B., Koshland, C., Marklund, S., Oberdorster, G., Safe, S., Sarofim, A., Smith, K.R., Schwartz, D. et Suk, W.A.** (2002). *The origin, fate, and health effects of combustion by-products: A research framework*. Environmental Health Perspectives **110**, 1155-1162.
- Bail, J.C. et Young, W.C.** (1992). *Evidence for a new class of mutagens in diesel particulate extracts*. Environmental Science and Technology **26**, 2181-2186.

- Bamford, H.A. et Baker, J.E.** (2003). *Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region.* Atmospheric Environment **37**, 2077-2091.
- Bamford, H.A., Bezabeh, D.Z., Schantz, M.M., Wise, S.A. et Baker, J.E.** (2003). *Determination and comparison of nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons measured in air and diesel particulate reference materials.* Chemosphere **50**, 575-587.
- Barbas, J.T., Sigman, M.E. et Dabestani, R.** (1996). *Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel.* Environmental Science and Technology **30**, 1776-1780.
- Bauschlicher Jr, C.W. et Ricca, A.** (2000). *Mechanisms for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) growth.* Chemical Physics Letters **326**, 283-287.
- Behymer, T.D. et Hites, R.A.** (1985). *Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates.* Environmental Science and Technology **19**, 1004-1006.
- Behymer, T.D. et Hites, R.A.** (1988). *Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash.* Environmental Science and Technology **22**, 1311-1319.
- Bertram, A.K., Ivanov, A.V., Hunter, M., Molina, L.T. et Molina, M.J.** (2001). *The reaction probability of OH on organic surfaces of tropospheric interest.* Journal of Physical Chemistry A **105**, 9415-9421.
- Biermann, H.W., Leod, H.M., Atkinson, R., Winer, A.M. et Pitts Jr, J.N.** (1985). *Kinetics of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with naphthalene, phenanthrene, and anthracene.* Environmental Science and Technology **19**, 244-248.
- Bliefert, C. et Perraud, R.** (2001). Chimie de l'environnement (air, eau, sols, déchets). Paris, De Boeck Université, 496 pp.
- Brigante, M. Cazor, D., D'Anna, B., George, C., Donaldson, D.J.** (2008). *Photoenhanced uptake of NO₂ by pyrene solid films.* Journal of Physical Chemistry A **112**, 9503-9508.
- Brubaker Jr, W.W. et Hites, R.A.** (1998). *OH reaction kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans.* Journal of Physical Chemistry A **102**, 915-921.
- Burkhardt, M.R., Zaugg, S.D., Burbank, T.L., Olson, M.C. et Iverson, J.L.** (2005). *Pressurized liquid extraction using water/isopropanol coupled with solid-phase extraction cleanup for semivolatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), and alkylated PAH homolog groups in sediment.* Analytica Chimica Acta **549**, 104-116.

- Calvert, J.G., Atkinson, R., Becker, K.H., Kamens, R. M., Seinfeld, J.H., Wallington, T.J. et Yarwood, G. (2002). The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons. New York, Oxford University Press, 556 pp.
- Callén, M.S., de la Cruz, M.T., López, J.M., Murillo, R., Navarro, M.V. et Mastral, A.M. (2008). *Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain)*. Chemosphere, In press.
- Carrico, C.M., Bergin, M.H., Shrestha, A.B., Dibb, J.E., Gomes, L. et Harris, J.M. (2003). *The importance of carbon and mineral dust to seasonal aerosol properties in the Nepal Himalaya*. Atmospheric Environment **37**, 2811-2824.
- Casellas, M., Fernandez, P., Bayona, J.M. et Solanas, A.M. (1995). *Bioassay-directed chemical analysis of genotoxic components in urban airborne particulate matter from Barcelona (Spain)*. Chemosphere **30**, 725-740.
- Cecinato, A., Marino, F., Di Filippo, P., Lepore, L. et Possanzini, M. (1999). *Distribution of n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates*. Journal of Chromatography A **846**, 255-264.
- Chapman, S. (1930). *A theory of upper atmospheric ozone*. Memoirs of the Royal Meteorological Society **3**, 103-125.
- Chen, S.J., Liao, S.H., Jian, W.J. et Lin, C.C. (1997). *Particle size distribution of aerosol carbons in ambient air*. Environment International **23**, 475-488.
- Chen, Y., Shah, N., Huggins, F.E. et Huffman, G.P. (2006). *Microanalysis of ambient particles from Lexington, KY, by electron microscopy*. Atmospheric Environment **40**, 651-663.
- Cho, A.K., Di Stefano, E., You, Y., Rodriguez, C.E., Schmitz, D.A., Kumagai, Y., Miguel, A.H., Eiguren-Fernandez, A., Kobayashi, T., Avol, E. et Froines, J.R. (2004). *Determination of four quinones in diesel exhaust particles, SRM 1649a, and atmospheric PM2.5*. Aerosol Science and Technology **38**, 68-81.
- Chughtai, A.R., Williams, G.R., Atteya, M.M.O., Miller, N.J. et Smith, D.M. (1999). *Carbonaceous particle hydration*. Atmospheric Environment **33**, 2679-2687.
- Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Zacchei, P. et De Castro Vasconcellos, P. (1995). *The ubiquitous occurrence of nitro-PAH of photochemical origin in airborne particles*. Societa Chimica Italiana **85**, 455-469.

- Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Zacchei, P., Miguel, A.H. et De Vasconcellos, P.C.** (1996). *Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere.* Journal of Geophysical Research D: Atmospheres **101**, 19567-19581.
- CITEPA** (2006). *Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France - Séries sectorielles et analyses étendues.* Rapport d'inventaire national. R. d. i. national. Paris, Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique, 247 pp.
- Clark, C.D., De Bruyn, W.J., Ting, J. et Scholle, W.** (2007). *Solution medium effects on the photochemical degradation of pyrene in water.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **186**, 342-348.
- Cope, V.W. et Kalkwarf, D.R.** (1987). *Photooxidation of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and pyrenequinones coated on glass surfaces.* Environmental Science and Technology **21**, 643-648.
- Cormier, S.A., Lomnicki, S., Backes, W. et Dellinger, B.** (2006). *Origin and health impacts of emissions of toxic by-products and fine particles from combustion and thermal treatment of hazardous wastes and materials.* Environmental Health Perspectives **114**, 810-817.
- De Kok, T.M. C.M., Driee, H.A. L., Hogervorst, J.G.F. et Briedé, J.J.** (2006). *Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: A review of recent studies.* Mutation Research - Reviews in Mutation Research **613**, 103-122.
- Delmas, R., Mégie, G. et Peuch, V.-H.** (2005). Physique et chimie de l'atmosphère, Belin, 640 pp.
- Del Rosario Sienna, M.** (2006). *Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter.* Atmospheric Environment **40**, 2374-2384.
- DeMore, W.B., Sander, S.P., Golden, D.M., Hampson, R.F., Kurylo, M.J., Howard, C.J., Ravishankara, A.R., Kolb, C.E. et Molina, M.J.** (1994). *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling - Evaluation Number 11.* JPL Publication 94-26.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Alvaro Pezoa, L., Luis Riveros, M. et Anselmo Flores, A.** (2000). *Urban aerosol particles of Santiago, Chile: Organic content and molecular characterization.* Atmospheric Environment **34**, 1167-1179.
- Dimashki, M., Harrad, S. et Harrison, R.M.** (2000). *Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities.* Atmospheric Environment **34**, 2459-2469.

- Dunstan, T.D.J., Mauldin, R.F., Jinxian, Z., Hipps, A.D., Wehry, E.L. et Mamantov, G.** (1989). *Adsorption and photodegradation of pyrene on magnetic, carbonaceous, and mineral subfractions of coal stack ash.* Environmental Science and Technology **23**, 303-308.
- Durant, J.L., Busby Jr, W.F., Lafleur, A.L., Penman, B.W. et Crespi, C.L.** (1996). *Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols.* Mutation Research - Genetic Toxicology **371**, 123-157.
- Durant, J.L., Lafleur, A.L., Plummer, E.F., Taghizadeh, K., Busby Jr, W.F. et Thilly, W.G.** (1998). *Human lymphoblast mutagens in urban airborne particles.* Environmental Science and Technology **32**, 1894-1906.
- Eisenberg, W.C., Taylor, K. et Murray, R.W.** (1984). *Production of singlet delta oxygen by atmospheric pollutants.* Carcinogenesis **5**, 1095-1096.
- Enya, T., Suzuki, H., Watanabe, T., Hirayama, T. et Hisamatsu, Y.** (1997). *3-Nitrobenzanthrone, a powerful bacterial mutagen and suspected human carcinogen found in diesel exhaust and airborne particulates.* Environmental Science and Technology **31**, 2772-2776.
- Estève, W.** (2002). *Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules carbonées d'intérêt atmosphérique : Développements analytiques, cinétique et mécanistique.* Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 258 pp.
- Estève, W., Budzinski, H. et Villenave, E.** (2003). *Heterogeneous reactivity of OH radicals with phenanthrene.* Polycyclic Aromatic Compounds **23**, 441-456.
- Estève, W., Budzinski, H. et Villenave, E.** (2004). *Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO₂ and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1-2 μm calibrated graphite particles.* Atmospheric Environment **38**, 6063-6072.
- Estève, W., Budzinski, H. et Villenave, E.** (2006). *Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a.* Atmospheric Environment **40**, 201-211.
- European Environment Agency** (2006). *Air pollution by ozone in Europe in summer 2005.* EEA Technical Report n°3.

- Fan, Z., Chen, D., Birla, P. et Kamens, R.M.** (1995). *Modeling of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon formation and decay in the atmosphere.* Atmospheric Environment **29**, 1171-1181.
- Fan, Z., Kamens, R.M., Jianxin, H.U., Zhang, J. et McDow, S.** (1996). *Photostability of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons on combustion soot particles in sunlight.* Environmental Science and Technology **30**, 1358-1364.
- Fan, Z., Kamens, R.M., Zhang, J. et Hu, J.** (1996). *Ozone-nitrogen dioxide-NPAH heterogeneous soot particle reactions and modeling NPAH in the atmosphere.* Environmental Science and Technology **30**, 2821-2827.
- Feilberg, A., Kamens, R.M., Strommen, M.R. et Nielsen, T.** (1999). *Modeling the formation, decay, and partitioning of semivolatile nitro- polycyclic aromatic hydrocarbons (nitronaphthalenes) in the atmosphere.* Atmospheric Environment **33**, 1231-1243.
- Feilberg, A., Kamens, R.M., Strommen, M.R. et Nielsen, T.** (1999). *Photochemistry and partitioning of semivolatile nitro-PAH in the atmosphere.* Polycyclic Aromatic Compounds **14-15**, 151-160.
- Feilberg, A. et Nielsen, T.** (2000). *Effect of aerosol chemical composition on the photodegradation of nitro- polycyclic aromatic hydrocarbons.* Environmental Science and Technology **34**, 789-797.
- Feilberg, A. et Nielsen, T.** (2001). *Photodegradation of nitro-PAHs in viscous organic media used as models of organic aerosols.* Environmental Science and Technology **35**, 108-113.
- Feilberg, A., Ohura, T., Nielsen, T., Poulsen, M.W.B. et Amagai, T.** (2002). *Occurrence and photostability of 3-nitrobenzanthrone associated with atmospheric particles.* Atmospheric Environment **36**, 3591-3600.
- Feilberg, A., Poulsen M.W.B., Nielsen, T. et Skov, H.** (2001). *Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark.* Atmospheric Environment **35**, 353-366.
- Finlayson-Pitts, B.J. et Pitts Jr, J.N.** (1986). Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques. New York, Wiley Interscience Editions, 1125 pp.
- Finlayson-Pitts, B.J. et Pitts Jr, J.N.** (1997). *Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles.* Science **276**, 1045-1052.
- Finlayson-Pitts, B.J. et Pitts Jr, J.N.** (2000). Chemistry of the upper and lower atmosphere. New York, Academic Press, 969 pp.

- Flowers-Geary, L., Bleczynski, W., Harvey, R.G. et Penning, T.M.** (1996). *Cytotoxicity and mutagenicity of polycyclic aromatic hydrocarbon o-quinones produced by dihydrodiol dehydrogenase*. Chemico-Biological Interactions **99**, 55-72.
- Förster, K., Preuss, R., Roßbach, B., Brüning, T., Angerer J. et Simon, P.** (2008). *3-Hydroxybenzo[a]pyrene in the urine of workers with occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in different industries*. Occupational and Environmental Medicine **65**, 224-229.
- Fraser, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. et Rasmussen, R.A.** (1998). *Air quality model evaluation data for organics. 5. C6-C22 nonpolar and semipolar aromatic compounds*. Environmental Science and Technology **32**, 1760-1770.
- Galceran, M.T. et Moyano, E.** (1995a). *Determination of hydroxy-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection*. Journal of Chromatography A **715**, 41-48.
- Galceran, M.T., Moyano, E. et Poza, J.M.** (1995b). *Pentafluorobenzyl derivatives for the gas chromatographic determination of hydroxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols*. Journal of Chromatography A **710**, 139-147.
- Gardner, B., Hewitt, C.N. et Jones, K.C.** (1995). *PAHs in air adjacent to two inland water bodies*. Environmental Science and Technology **29**, 2405-2413.
- Ghigo, G., Maranzana, A., Tonachini, G., Zicovich-Wilson, C.M. et Causa, M.** (2004). *Modeling soot and its functionalization under atmospheric or combustion conditions by density functional theory within molecular (polycyclic-aromatic-hydrocarbon-like) and periodic methodologies*. Journal of Physical Chemistry B **108**, 3215-3223.
- Grosjean, D., Fung, K. et Harrison, J.** (1983). *Interactions of polycyclic aromatic hydrocarbons with atmospheric pollutants*. Environmental Science and Technology **17**, 673-679.
- Grosjean, D., Whitmore, P.M., De Moor, C.P., Cass, G.R. et Druzik, J.R.** (1987). *Fading of alizarin and related artists' pigments by atmospheric ozone: reaction products and mechanisms*. Environmental Science and Technology **21**, 635-643.
- Gross, S. et Bertram, A.K.** (2008). *Reactive Uptake of NO₃, N₂O₅, NO₂, HNO₃, and O₃ on Three Types of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Surfaces*. Journal of Physical Chemistry A **112**, 3104-3113.

- Hailwood, M., King, D., Leoz-Garziandia, E., Maynard, R., Menichini, E., Moorcroft, S., Pacyna, J., Perez Ballesta, P., Schneider, J., Westerholm, R., Wichmann-Fiebig, M., Woodfield, M., Van Bree, L. et Conolly, C.** (2001). *Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), Position Paper*. Publication officielle du groupe de travail sur les HAP pour l'Union Européenne, rapport disponible sur le site suivant (consulté en septembre 2008) : http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/pp_pah.pdf.
- Hayakawa, K., Murahashi, T., Butoh, M. et Miyazaki, M.** (1995). *Determination of 1,3-, 1,6-, and 1,8-dinitropyrenes and 1-nitropyrene in urban air by high-performance liquid chromatography using chemiluminescence detection*. Environmental Science and Technology **29**, 928-932.
- Hayakawa, K., Tang, N., Akutsu, K., Murahashi, T., Kakimoto, H., Kizu, R. et Toriba, A.** (2002). *Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected in downtown and suburban Kanazawa, Japan*. Atmospheric Environment **36**, 5535-5541.
- Hecht, S.S.** (2002). *Human urinary carcinogen metabolites: Biomarkers for investigating tobacco and cancer*. Carcinogenesis **23**, 907-922.
- Heemken, O.P.** (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., Arey, J., Harger, W.P., Atkinson, R. et Lopez-Cancio, J.** (1992a). *Formation of mutagenic nitrodibenzopyranones and their occurrence in ambient air*. Environmental Science and Technology **26**, 622-624.
- Helmig, D., Lopez-Cancio, J., Arey, J., Harger, W.P. et Atkinson, R.** (1992b). *Quantification of ambient nitrodibenzopyranones: Further evidence for atmospheric mutagen formation*. Environmental Science and Technology **26**, 2207-2213.
- Helmig, D. et Harger, W.P.** (1994). *OH radical-initiated gas-phase reaction products of phenanthrene*. The Science of The Total Environment **148**, 11-21.
- Holder, P.S., Wehry, E.L. et Mamantov, G.** (1994). *Photochemical transformation of 1-nitropyrene sorbed on coal fly ash fractions*. Polycyclic Aromatic Compounds **4**, 135-139.
- Holloway, M.P., Biaglow, M.C. et McCoy, E.C.** (1987). *Photochemical instability of 1-nitropyrene, 3-nitrofluoranthene, 1,8-dinitropyrene and their parent polycyclic aromatic hydrocarbons*. Mutation Research **187**, 199-207.

- IARC** (1983). *Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1: Chemical, Environmental and Experimental Data*. International Agency for Research on Cancer monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans / World Health Organization **32**, 477 pp.
- IARC** (1989). *Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes*. International Agency for Research on Cancer monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans / World Health Organization **46**, 458 pp.
- Imaida, K., Hirose, M., Tay, L., Lee, M.S., Wang, C.Y. et King, C.M.** (1991). *Comparative Carcinogenicities of 1-, 2-, and 4-Nitropyrene and Structurally Related Compounds in the Female CD Rat*. Cancer Research **51**, 2902-2907.
- Inazu, K., Kobayashi, T. et Hisamatsu, Y.** (1996). *Formation of mutagenic nitrofluoranthenes in the gas-solid heterogeneous reaction of particle-associated fluoranthene in NO₂-O₃-O₂ system*. Chemistry Letters **12**, 1105-1106.
- INERIS** (2003). *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs). Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes : Approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique - FET) et approche par mélanges - Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets non cancérigènes : Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR)*. Rapport final, 64 pp.
- Inazu, K., Kobayashi, T. et Hisamatsu, Y.** (1997). *Formation of 2-nitrofluoranthene in gas-solid heterogeneous photoreaction of fluoranthene supported on oxide particles in the presence of nitrogen dioxide*. Chemosphere **35**, 607-622.
- IPCC** (2001). Climate Change 2001: The scientific basis. Contribution of working group I to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, Cambridge University Press, 398 pp.
- Ishii, S., Hisamatsu, Y., Inazu, K., Kobayashi, T. et Aika, K.** (2000). *Mutagenic nitrated benzo[a]pyrene derivatives in the reaction product of benzo[a]pyrene in NO₂-air in the presence of O₃ or under photoirradiation*. Chemosphere **41**, 1809-1819.
- Ivanov, V.V., Popov, N.A., Proshina, O.V., Rakhimova, T.V., Rulev, G.B. et Saenko, V.B.** (2001). *Study of the ozone production and loss during oxygen photolysis in a VUV ozonator chamber*. Technical Physics Letters **27**, 29-31.
- Jaffrezo, J.L., Clain, M.P. et Masclet, P.** (1994). *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the polar ice of Greenland. Geochemical use of these atmospheric tracers*. Atmospheric Environment **28**, 1139-1145.

- Jakober, C.A., Charles, M.J., Kleeman, M.J. et Green, P.G.** (2006). *LC-MS analysis of carbonyl compounds and their occurrence in diesel emissions*. Analytical Chemistry **78**, 5086-5093.
- Jinhui, X. et Lee, F.S.C.** (2000). *Quantification of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter*. Analytica Chimica Acta **416**, 111-115.
- Kahan, T.F., Kwamena, N.O.A. et Donaldson, D.J.** (2006). *Heterogeneous ozonation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons on organic films*. Atmospheric Environment **40**, 3448-3459.
- Kameda, T., Takenaka, N., Bandow, H., Inazu, K. et Hisamatsu, Y.** (2004). *Determination of atmospheric nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and their precursors at a heavy traffic roadside and at a residential area in Osaka, Japan*. Polycyclic Aromatic Compounds **24**, 657-666.
- Kameda, Y., Shirai, J., Komai, T., Nakanishi, J. et Masunaga, S.** (2005). *Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Size distribution, estimation of their risk and their depositions to the human respiratory tract*. Science of the Total Environment **340**, 71-80.
- Kamens, R.M., Perry, J.M. et Saucy, D.A.** (1985). *Factors with influence polycyclic aromatic hydrocarbon decomposition on wood smoke particles*. Environment International **11**, 131-136.
- Kamens, R.M., Guo, Z., Fulcher, J.N. et Bell, D.A.** (1988). *Influence of humidity, sunlight, and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles*. Environmental Science and Technology **22**, 103-108.
- Kamens, R.M., Karam, H., Guo, J., Perry, J.M. et Stockburger, L.** (1989). *The behavior of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles*. Environmental Science and Technology **23**, 801-806.
- Kamens, R.M., Guo, J., Guo, Z. et McDow, S.R.** (1990). *Polynuclear aromatic hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N_2O_5 on atmospheric particles*. Atmospheric Environment - Part A General Topics **24 A**, 1161-1173.
- Kamens, R.M., Zhi-Hua, F., Yao, Y., Chen, D., Chen, S. et Vartiainen, M.** (1994). *A methodology for modeling the formation and decay of nitroPAH in the atmosphere*. Chemosphere **28**, 1623-1632.

- Kawanaka, Y., Matsumoto, E., Sakamoto, K., Wang, N. et Yun, S.J.** (2004). *Size distributions of mutagenic compounds and mutagenicity in atmospheric particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor.* Atmospheric Environment **38**, 2125-2132.
- Kennaway, E.L. et Hieger, I.** (1930). *Carcinogenic substances and their fluorescence spectra.* British Medicine Journal **1**, 1044-1046
- Kielhorn, J., Wahnschaffe, U. et Mangelsdorf, I.** (2003). *Environmental Health Criteria 229: Selected nitro- and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons.* Environmental Health Criteria **229**.
- Kishikawa, N., Morita, S., Wada, M., Ohba, Y., Nakashima, K. et Kuroda, N.** (2004). *Determination of hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection.* Analytical Sciences **20**, 129-132.
- Kittelson, D. B.** (1998). *Engines and nanoparticles: A review.* Journal of Aerosol Science **29**, 575-588.
- Kohtani, S., Tomohiro, M., Tokumura, K. et Nakagaki, R.** (2005). *Photooxidation reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons over pure and Ag-loaded BiVO₄ photocatalysts.* Applied Catalysis B: Environmental **58**, 265-272.
- Köllensperger, G., Friedbacher, G. et Grasserbauer, M.** (1998). *In-situ investigation of aerosol particles by atomic force microscopy.* Fresenius' Journal of Analytical Chemistry **361**, 716-721.
- König, J., Balfanz, E., Funcke, W. et Romanowski, T.** (1983). *Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter by capillary gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry.* Analytical Chemistry **55**, 599-603.
- Korfmacher, W.A., Natusch, D.F.S., Taylor, D.R., Mamantov, G. et Wehry, E.L.** (1980). *Oxidative transformations of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on coal fly ash.* Science **207**, 763-765.
- Korfmacher, W.A., Wehry, E.L., Mamantov, G. et Natusch, D.F.S.** (1980). *Resistance to photochemical decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons vapor-adsorbed on coal fly ash.* Environmental Science and Technology **14**, 1094-1099.

- Kwamena, N.O.A., Earp, M.E., Young, C.J. et Abbatt, J.P.D.** (2006). *Kinetic and product yield study of the heterogeneous gas-surface reaction of anthracene and ozone*. Journal of Physical Chemistry A **110**, 3638-3646.
- Kwamena, N.O.A., Thornton, J.A. et Abbatt, J.P.D.** (2004). *Kinetics of surface-bound benzo[a]pyrene and ozone on solid organic and salt aerosols*. Journal of Physical Chemistry A **108**, 11626-11634.
- Kwok, E.S.C., Atkinson, R. et Arey, J.** (1997). *Kinetics of the gas-phase reactions of indan, indene, fluorene, and 9,10-dihydroanthracene with OH radicals, NO₃ radicals, and O₃*. International Journal of Chemical Kinetics **29**, 299-309.
- Kwok, E.S.C., Harger, W.P., Arey, J. et Atkinson, R.** (1994). *Reactions of gas-phase phenanthrene under simulated atmospheric conditions*. Environmental Science and Technology **28**, 521-527.
- Lane, D.A. et Katz, M.** (1977). *The photomodification of benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene and benzo(k)fluoranthene under simulated atmospheric conditions. Fate of pollutants. I. The air and water environments*. I. Suffet. New York, John Wiley Interscience, pp. 137-154.
- Lane, D.A. et Tang, H.** (1994). *Photochemical degradation of polycyclic aromatic compounds. I. Naphtalene*. Polycyclic Aromatic Compounds **5**, 131-138.
- Lary, D.J., Shallcross, D.E. et Toumi, R.** (1999). *Carbonaceous aerosols and their potential role in atmospheric chemistry*. Journal of Geophysical Research D: Atmospheres **104**, 15929-15940.
- Lee-Ruff, E., Kazarians-Moghaddam, H. et Katz, M.** (1986). *Controlled oxidation of benzo(a)pyrene*. Canadian Journal of Chemistry **64**, 1297-1302.
- Lee, P.S., Gorski, R.A., Johnson, J.T. et Soderholm, S.C.** (1989). *Generation of diesel particles coated with polycyclic aromatic compounds. Evidence suggesting that dinitropyrene formation is a collection artifact*. Journal of Aerosol Science **20**, 627-637.
- Lee, B.C., Shimizu, Y., Matsuda, T. et Matsui, S.** (2005). *Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in deposited road particles (DRPs) from Lake Biwa area, Japan*. Environmental Science and Technology **39**, 7402-7409.

- Lehto, K.M., Puhakka, J.A. et Lemmetyinen, H.** (2003). *Photodegradation products of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and their amenability to biodegradation.* Polycyclic Aromatic Compounds **23**, 401-416.
- Lelièvre, S., Bedjanian, Y., Pouvesle, N., Delfau, J.L., Vovelle, C. et Le Bras, G.** (2004). *Heterogeneous reaction of ozone with hydrocarbon flame soot.* Physical Chemistry Chemical Physics **6**, 1181-1191.
- Leoz-Garziandia, E., Tatry, V. et Carlier, P.** (2000). *Sampling and analysis of organic compounds in diesel particulate matter.* Environmental Monitoring and Assessment **65**, 155-163.
- Letzel, T., Pöschl, U. et Niessner, R.** (2000). *Analysis of particle-bound semivolatile aromatic compounds in synthetic and real samples.* Journal of Aerosol Science **31**, S350-351.
- Letzel, T., Rosenberg, E., Wissiack, R., Grasserbauer, M. et Niessner, R.** (1999). *Separation and identification of polar degradation products of benzo[a]pyrene with ozone by atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry after optimized column chromatographic clean-up.* Journal of Chromatography A **855**, 501-514.
- Ley, L.** (1995). *Approche expérimentale et théorique de la cinétique en phase gazeuse de réactions radicalaires bimoléculaires et trimoléculaires.* Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 121 pp.
- Ligocki, M.P. et Pankow, J.F.** (1989). *Measurements of the gas/particle distributions of atmospheric organic compounds.* Environmental Science and Technology **23**, 75-83.
- Lindskog, A., Brorstrom-Lunden, E. et Sjodin, A.** (1985). *Transformation of reactive PAH on particles by exposure to oxidized nitrogen compounds and ozone.* Environment International **11**, 125-130.
- Lintelmann, J., Fischer, K., Karg, E. et Schröppel, A.** (2005). *Determination of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples by high-performance liquid chromatography and liquid chromatography-tandem mass spectrometry.* Analytical and Bioanalytical Chemistry **381**, 508-519.
- Lioussé, C., Penner, J.E., Chuang, C., Walton, J.J., Eddleman, H. et Cachier, H.** (1996). *A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols.* Journal of Geophysical Research D: Atmospheres **101**, 19411-19432.

- Liu, Y., Sklorz, M., Schnelle-Kreis, J., Orasche, J., Ferge, T., Kettrup, A. et Zimmermann, R.** (2006). *Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in ambient aerosol: Evaluation of sampling artefact.* Chemosphere **62**, 1889-1898.
- Lodovici, M., Luceri, C., Guglielmi, F., Bacci, C., Akpan, V., Fonnesu, M.L., Boddi, V. et Dolara, P.** (2004). *Benzo(a)pyrene diolepoxide (BPDE)-DNA adduct levels in leukocytes of smokers in relation to polymorphism of CYP1A1, GSTM1, GSTP1, GSTT1, and mEH.* Cancer Epidemiology Biomarkers and Prevention **13**, 1342-1348.
- Lundstedt, S., Haglund, P. et Öberg, L.** (2006). *Simultaneous extraction and fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in soil using selective pressurized liquid extraction.* Analytical Chemistry **78**, 2993-3000.
- Luque-Garcia, J.L. et Luque De Castro, M.D.** (2003). *Static pressurised liquid extraction of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons from soils with on-line filtration-preconcentration prior to gas chromatography-mass spectrometry detection.* Analyst **128**, 980-985.
- Mallakin, A., George Dixon, D. et Greenberg, B.M.** (2000). *Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation.* Chemosphere **40**, 1435-1441.
- Marchand, N.** (2003). *Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique : cas de deux vallées alpines (Chamonix et Maurienne) et développement analytique.* Thèse de doctorat, Université de Savoie, 262 pp.
- Marino, F., Cecinato, A. et Siskos, P.A.** (2000). *Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens.* Chemosphere **40**, 533-537.
- Matsuzawa, S.** (2000). *Photodegradation of some oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons.* Polycyclic Aromatic Compounds **21**, 331-339.
- Matsuzawa, S., Nasser-Ali, L. et Garrigues, P.** (2001). *Photolytic behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate matter deposited on the ground.* Environmental Science and Technology **35**, 3139-3143.
- McDonald, J.D., Eide, I., Seagrave, J., Zielinska, B., Whitney, K., Lawson, D. R. et Mauderly, J.L.** (2004). *Relationship between composition and toxicity of motor vehicle emission samples.* Environmental Health Perspectives **112**, 1527-1538.

- Michael, J. V., Nava, D. F., Payne, W. A., Lee, J. H. et Stief, L. J.** (1979). *Rate constant for the reaction $H + NO_2$ from 195 to 400 K with FP-RF and DF-RF techniques.* Journal of Physical Chemistry **83**, 2818-2823.
- Michel, A.E., Usher, C.R., Grassian, V.H.** (2003). *Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts.* Atmospheric Environment **37**, 3201–3211.
- Miguel, A.H., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A. et Hering, S.V.** (1998). *On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles.* Environmental Science and Technology **32**, 450-455.
- Mmerek, B.T., Donaldson, D.J., Gilman, J.B., Eliason, T.L. et Vaida, V.** (2004). *Kinetics and products of the reaction of gas-phase ozone with anthracene adsorbed at the air-aqueous interface.* Atmospheric Environment **38**, 6091-6103.
- Muck, A., Kubát, P., Oliveira, A., Ferreira, L.F.V., Cvačka, J., Civiš, S., Zelinger, Z., Barek, J. et Zima, J.** (2002). *Photodegradation of 1-nitropyrene in solution and in the adsorbed state.* Journal of Hazardous Materials **95**, 175-184.
- Murr, L.E. et Bang, J.J.** (2003). *Electron microscope comparisons of fine and ultra-fine carbonaceous and non-carbonaceous, airborne particulates.* Atmospheric Environment **37**, 4795-4806.
- National Institute of Standards and Technology** (2007). *Standard Reference Material (SRM) 1649a, Urban dust. Certificate of analysis,* Gaithersburg, MD, 24 pp.
- Nguyen, T.H., Brown, R.A. et Ball, W.P.** (2004). *An evaluation of thermal resistance as a measure of black carbon content in diesel soot, wood char, and sediment.* Organic Geochemistry **35**, 217-234.
- Nishioka, M.G., Howard, C.C., Contos, D.A., Ball, L.M. et Lewtas, J.** (1988). *Detection of hydroxylated nitro aromatic and hydroxylated nitro polycyclic aromatic compounds in an ambient air particulate extract using bioassay-directed fractionation.* Environmental Science and Technology **22**, 908-915.
- Niu, J., Sun, P. et Schramm, K.W.** (2007). *Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with fly ash particles under simulated sunlight irradiation.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **186**, 93-98.
- Ntziachristos, L., Ning, Z., Geller, M.D. et Sioutas, C.** (2007). *Particle concentration and characteristics near a major freeway with heavy-duty diesel traffic.* Environmental Science and Technology **41**, 2223-2230.

- Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Tasdemir, Y. et Holsen, T.M.** (1999). *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air*. Science of the Total Environment **227**, 57-67.
- Offenberg, J.H. et Baker, J.E.** (1999). *Aerosol size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and over-water atmospheres*. Environmental Science and Technology **33**, 3324-3331.
- Olivella, M.A.** (2005). *Trace analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter by accelerated solvent extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry*. Analytical and Bioanalytical Chemistry **383**, 107-114.
- Pääjärvi, G., Jernström, B., Stenius, U. et Seidel, A.** (2004). *Exposure of mammalian cells to diol epoxides from benzo[a]pyrene and dibenzo[a,l]pyrene and effects on Mdm2 and p53*. Polycyclic Aromatic Compounds **24**, 537-548.
- Paputa-Peck, M.C., Marano, R.S., Schuetzle, D., Riley, T.L., Hampton, C.V., Prater, T.J., Skewes, L.M., Jensen, T.E., Ruehle, P.H., Bosch, L.C. et Duncan, W.P.** (1983). *Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate extracts by capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection*. Analytical Chemistry **55**, 1946-1954.
- Pedersen, D.U., Durant, J.L., Penman, B.W., Crespi, C.L., Hemond, H.F., Lafleur, A.L. et Cass, G.R.** (2004). *Human-Cell Mutagens in Respirable Airborne Particles in the Northeastern United States. 1. Mutagenicity of Fractionated Samples*. Environmental Science and Technology **38**, 682-689.
- Pedersen, D.U., Durant, J.L., Taghizadeh, K., Hemond, H.F., Lafleur, A.L. et Cass, G.R.** (2005). *Human cell mutagens in respirable airborne particles from the northeastern United States. 2. Quantification of mutagens and other organic compounds*. Environmental Science and Technology **39**, 9547-9560.
- Perraudin, E.** (2004). *Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules modèles d'intérêt atmosphérique : mesures cinétiques, développements analytiques et analyse des produits d'oxydation*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 278 pp.
- Perraudin, E., Budzinski, H. et Villenave, E.** (2005a). *Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on particles of atmospheric interest using pressurised fluid extraction*. Analytical and Bioanalytical Chemistry **383**, 122-131.

- Perraudin, E., Budzinski, H. et Villenave, E.** (2005b). *Kinetic study of the reactions of NO₂ with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles.* Atmospheric Environment **39**, 6557-6567.
- Perraudin, E., Budzinski, H. et Villenave, E.** (2007a). *Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles.* Journal of Atmospheric Chemistry **56**, 57-82.
- Perraudin, E., Budzinski, H. et Villenave, E.** (2007b). *Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles.* Atmospheric Environment **41**, 6005-6017.
- Perrino, C., Canepari, S., Cardarelli, E., Catrambone, M. et Sargolini, T.** (2008). *Inorganic constituents of urban air pollution in the Lazio region (Central Italy).* Environmental Monitoring and Assessment **136**, 69-86.
- Peters, A., Wichmann, H.E., Tuch, T., Heinrich, J. et Heyder, J.** (1997). *Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles.* American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine **155**, 1376-1383.
- Phouongphouang, P.T. et Arey, J.** (2003). *Rate constants for the photolysis of the nitronaphthalenes and methylnitronaphthalenes.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **157**, 301-309.
- Phouongphouang, P.T., Grosovsky, A.J., Eastmond, D.A., Covarrubias, M. et Arey, J.** (2000). *The genotoxicity of 3-nitrobenzanthrone and the nitropyrene lactones in human lymphoblasts.* Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis **472**, 93-103.
- Pierce, R.C. et Katz, M.** (1975). *Dependency of polynuclear aromatic hydrocarbon content on size distribution of atmospheric aerosols.* Environmental Science and Technology **9**, 347-353.
- Pitts Jr, J.N., Atkinson, R., Sweetman, J.A. et Zielinska, B.** (1985). *The gas-phase reaction of naphthalene with N₂O₅ to form nitronaphthalenes.* Atmospheric Environment **19**, 701-705.
- Pitts Jr, J.N., Lokensgard, D.M. et Ripley, P.S.** (1980). *'Atmospheric' epoxidation of benzo[a]pyrene by ozone: formation of the metabolite benzo[a]pyrene-4,5-oxide.* Science **210**, 1347-1349.

- Pitts Jr, J.N., Sweetman, J.A. et Zielinska, B.** (1985). *Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate organic matter: Evidence for atmospheric reactions.* Atmospheric Environment - Part A General Topics **19**, 1601-1608.
- Pitts Jr, J.N., Sweetman, J.A., Zielinska, B., Atkinson, R., Winer, A.M. et Harger, W.P.** (1985). *Formation of nitroarenes from the reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with dinitrogen pentoxide.* Environmental Science and Technology **19**, 1115-1121.
- Pitts Jr, J.N., Zielinska, B., Sweetman, J.A., Atkinson, R. et Winer, A.M.** (1985). *Reactions of adsorbed pyrene and perylene with gaseous N₂O₅ under simulated atmospheric conditions.* Atmospheric Environment **19**, 911-915.
- Pöschl, U., Letzel, T., Schauer, C., Niessner, R.** (2001). *Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo(a)pyrene: O₃ and H₂O adsorption, benzo(a)pyrene degradation, and atmospheric implications.* Journal of Physical Chemistry A **105**, 4029-4041.
- Prycek, J., Ciganek, M. et Simek, Z.** (2004). *Development of an analytical method for polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives.* Journal of Chromatography A **1030**, 103-107.
- Purohit, V. et Basu, A.K.** (2000). *Mutagenicity of nitroaromatic compounds.* Chemical Research in Toxicology **13**, 673-692.
- Putaud, J.P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Ten Brink, H., Tørseth, K. et Wiedensohler, A.** (2004). *A European aerosol phenomenology - 2: Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe.* Atmospheric Environment **38**, 2579-2595.
- Ramdahl, T.** (1983). *Polycyclic aromatic ketones in environmental samples.* Environmental Science and Technology **17**, 666-670.
- Ravindra, K., Sokhi, R. et Van Grieken, R.** (2008). *Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation.* Atmospheric Environment **47**, 2895-2921.
- Reyes, C.A., Medina, M., Crespo-Hernandez, C., Cedeno, M.Z., Arce, R., Rosario, O., Steffenson, D.M., Ivanov, I.N., Sigman, M.E. et Dabestani, R.** (2000). *Photochemistry of*

- pyrene on unactivated and activated silica surfaces.* Environmental Science and Technology **34**, 415-421.
- Richter, B.E., Jones, B.A., Ezzell, J.L., Porter, N.L., Avdalovic, N. et Pohl, C.** (1996). *Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation.* Analytical Chemistry **68**, 1033-1039.
- Risom, L., Møller, P. et Loft, S.** (2005). *Oxidative stress-induced DNA damage by particulate air pollution.* Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis **592**, 119-137.
- Rivas, F.J., Beltrán, F.J. et Acedo, B.** (2000). *Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. Intermediate identification.* Journal of Hazardous Materials **75**, 89-98.
- Rodriguez-Fortea, A., Iannuzzi, M. et Parrinello, M.** (2007). *Ab initio molecular dynamics study of heterogeneous nitric acid decomposition reactions on graphite surfaces.* Journal of Physical Chemistry C **111**, 2251-2258.
- Rodríguez, I., Galí, S. et Marcos, C.** (2008). *Atmospheric inorganic aerosol of a non-industrial city in the centre of an industrial region of the North of Spain, and its possible influence on the climate on a regional scale.* Environmental Geology, publié en ligne.
- Salmeen, I.T., Pero, A.M., Zator, R., Schuetzle, D. et Riley, T.L.** (1984). *Ames assay chromatograms and the identification of mutagens in diesel particle extracts.* Environmental Science and Technology **18**, 375-382.
- Salvi, S., Blomberg, A., Rudell, B., Kelly, F., Sandström, T., Holgate, S.T. et Frew, A.** (1999). *Acute inflammatory responses in the airways and peripheral blood after short-term exposure to diesel exhaust in healthy human volunteers.* American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine **159**, 702-709.
- Sasaki, J., Aschmann, S.M., Kwok, E.S.C., Atkinson, R. et Arey, J.** (1997). *Products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene.* Environmental Science and Technology **31**, 3173-3179.
- Schnelle-Kreis, J., Gebefugi, I., Welzl, G., Jaensch, T. et Kettrup, A.** (2001). *Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich.* Atmospheric Environment **35**, S71-81.
- Schnelle-Kreis, J., Sklorz, M., Peters, A., Cyrys, J. et Zimmermann, R.** (2005). *Analysis of particle-associated semi-volatile aromatic and aliphatic hydrocarbons in urban particulate matter on a daily basis.* Atmospheric Environment **39**, 7702-7714.

- Schuetzle, D., Riley, T.L., Prater, T.J., Harvey, T.M. et Hunt, D.F.** (1982). *Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulates*. Analytical Chemistry **54**, 265-271.
- Schwartz, J., Laden, F. et Zanobetti, A.** (2002). *The concentration-response relation between PM_{2.5} and daily deaths*. Environmental Health Perspectives **110**, 1025-1029.
- Shimmo, M., Anttila, P., Hartonen, K., Hyotylainen, T., Paatero, J., Kulmala, M. et Riekkola, M.L.** (2004). *Identification of organic compounds in atmospheric aerosol particles by on-line supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry*. Journal of Chromatography A **1022**, 151-159.
- Smith, D.M., Chughtai, A.R.** (1997). *Photochemical effects in the heterogeneous reaction of soot with ozone at low concentrations*. Journal of Atmospheric Chemistry **26**, 77-91.
- Sobanska, S., Coeur, C., Maenhaut, W. et Adams, F.** (2003). *SEM-EDX characterisation of trophospheric aerosols in the Negev desert (Israel)*. Journal of Atmospheric Chemistry **44**, 299-322.
- Sotero, P. et Arce, R.** (1999). *Studies on the phototransformations of perylene adsorbed on non-activated silica gel and alumina as models of atmospheric particulate matter*. Polycyclic Aromatic Compounds **1999**, 295-305.
- Stephens, S., Rossi, M.J., Golden, D.M.** (1986). *The heterogeneous reaction of ozone with carbonaceous surfaces*. International Journal of Chemical Kinetics **18**, 1133-1149.
- Sze, S.K., Siddique, N., Sloan, J.J. et Escribano, R.** (2001). *Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols*. Atmospheric Environment **35**, 561-568.
- Tang, N., Hattori, T., Taga, R., Igarashi, K., Yang, X., Tamura, K., Kakimoto, H., Mishukov, V.F., Toriba, A., Kizu, R. et Hayakawa, K.** (2005). *Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries*. Atmospheric Environment **39**, 5817-5826.
- Teinmaa, E. et Kirso, U.** (1999). *Photochemical transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons on solid particles*. Polycyclic Aromatic Compounds **14-15**, 275-284.
- Terzi, E. et Samara, C.** (2004). *Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban, adjacent coastal, and continental background sites of western Greece*. Environmental Science and Technology **38**, 4973-4978.

- Thomas, K.V., Balaam, J., Barnard, N., Dyer, R., Jones, C., Lavender, J. et McHugh, M.** (2002). *Characterisation of potentially genotoxic compounds in sediments collected from United Kingdom estuaries.* Chemosphere **49**, 247-258.
- Turrio-Baldassarri, L., Battistelli, C.L. et Iamiceli, A. L.** (2003). *Evaluation of the efficiency of extraction of PAHs from diesel particulate matter with pressurized solvents.* Analytical and Bioanalytical Chemistry **375**, 589-595.
- Underwood, G.M., Song, C. H., Phadnis, M., Carmichael, G.R. et Grassian, V.H.** (2001). *Heterogeneous reactions of NO₂ and HNO₃ on oxides and mineral dust: A combined laboratory and modeling study.* Journal of Geophysical Research D: Atmospheres **106**, 18055-18066.
- Venkatamaran, C., Lyons, J.M. et Friedlander, K.** (1994). *Size distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Elemental Carbon. 1. Sampling, measurement methods, and source characterization.* Environmental Science & Technology **28**, 555-562.
- Villalobos-Pietrini, R., Hernández-Mena, L., Amador-Muñoz, O., Munive-Colín, Z., Bravo-Cabrera, J.L., Gómez-Arroyo, S., Frías-Villegas, A., Waliszewski, S., Ramírez-Pulido, J. et Ortiz-Muñiz, R.** (2007). *Biodirected mutagenic chemical assay of PM10 extractable organic matter in Southwest Mexico City.* Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis **634**, 192-204.
- Vingarzan, R.** (2004). *A review of surface ozone background levels and trends.* Atmospheric Environment **38**, 3431-3442.
- Wang, L., Atkinson, R. et Arey, J.** (2007). *Formation of 9,10-phenanthrenequinone by atmospheric gas-phase reactions of phenanthrene.* Atmospheric Environment **41**, 2025-2035.
- Warner, S.D., Farant, J.P. et Butler, I.S.** (2004). *Photochemical degradation of selected nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in solution and adsorbed to solid particles.* Chemosphere **54**, 1207-1215.
- Watanabe, T., Tomiyama, T., Nishijima, S., Kanda, Y., Murahashi, T. et Hirayama, T.** (2005). *Evaluation of genotoxicity of 3-amino-, 3-acetylamino- and 3-nitrobenzanthrone using the ames/Salmonella assay and the comet assay.* Journal of Health Science **51**, 569-575.
- Wen, S., Zhao, J., Sheng, G., Fu, J. et Peng, P.** (2002). *Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂/water interfaces.* Chemosphere **46**, 871-877.

- White, G.L., Fu, P.P. et Heflich, R.H.** (1985). *Effect of nitro substitution on the light-mediated mutagenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in Salmonella typhimurium TA98.* Mutation Research **144**, 1-7.
- Wilson, N.K., McCurdy, T.R. et Chuang, J.C.** (1995). *Concentrations and phase distributions of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air.* Atmospheric Environment **29**, 2575-2584.
- Wu, C.H., Salmeen, I. et Niki, H.** (1984). *Fluorescence spectroscopic study of reactions between gaseous ozone and surface-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons.* Environmental Science and Technology **18**, 603-607.
- Yamasoe, M.A., Artaxo, P., Miguel, A.H. et Allen, A.G.** (2000). *Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: Water-soluble species and trace elements.* Atmospheric Environment **34**, 1641-1653.
- Yang, D.T.C., Chou, A., Chen, E., Chiu, L.-H. et Ni, Y.** (1994). *Photodecomposition of environmental nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons.* Polycyclic Aromatic Compounds **5**, 201-208.
- Yao, J.J., Huang, Z.H. et Masten, S.J.** (1998). *The ozonation of pyrene: Pathway and product identification.* Water Research **32**, 3001-3012.
- Zielinska, B.** (2005). *Atmospheric transformation of diesel emissions.* Experimental and Toxicologic Pathology **57**, 31-42.

Résumé :

Ce travail a eu pour objectif d'étudier l'oxydation hétérogène de composés aromatiques polycycliques (CAP) adsorbés sur des particules solides, exposés à des oxydants troposphériques. Après adaptation et validation des protocoles analytiques, deux aspects ont été abordés : les cinétiques de dégradation avec O₃, NO₂ et OH dans un premier temps, puis l'étude des produits d'oxydation formés au cours de ces réactions. Les constantes de vitesse mesurées ont permis de comparer les différences de réactivité entre les composés étudiés (pyrène, 1-nitropyrène, 1-hydroxypyrene, 9,10-anthraquinone). L'influence de différents paramètres sur la réactivité (nature des particules, concentration en HAP...) a aussi été étudiée. Enfin, la détermination des produits d'oxydation et leur quantification, quand cela a été possible, a permis de mieux comprendre le devenir de ces composés particuliers dans l'atmosphère, à travers les mécanismes réactionnels proposés.

Mots-clés : HAP, HAP nitrés, HAP oxygénés, pyrène, particules atmosphériques, particules minérales, particules carbonées, suies de kérosène, ozone, dioxyde d'azote, radical hydroxyle, cinétique, produits d'oxydation, extraction.

Abstract:

This work deals with the study of the atmospheric heterogeneous oxidation of polycyclic aromatic compounds (PACs) adsorbed on particles. After the development and the validation of the different analytical procedures, degradation kinetics and oxidation products were investigated for the reactions of NO₂, OH and O₃ with pyrene, 1-nitropyrene, 1-hydroxypyrene and 9,10-anthraquinone. The measured rate constants allowed to compare the reactivity of the different compounds. The influence of some parameters on the reactivity (nature of particles, PAC concentration...) has also been studied. Finally, the corresponding oxidation products were also measured, and quantified when possible, allowing to a better understanding of the fate of particulate PACs in the atmosphere, through the proposed chemical mechanisms.

Keywords: PACs, PAHs, nitrated PAHs, oxygenated PAHs, pyrene, atmospheric particles, mineral particles, carbonaceous particles, kerosene soots, ozone, nitrogen dioxide, hydroxyl radical, kinetics, oxidation products, extraction.