HAL
open science

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PARTITION DES HAP ENTRE LES PHASES GAZEUSE ET PARTICULAIRE : VALIDATION DE LA TECHNIQUE DE PRELEVEMENT PAR TUBE DENUDER ANNULAIRE

Brice Temime

To cite this version:

Brice Temime. CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PARTITION DES HAP ENTRE LES PHASES GAZEUSE ET PARTICULAIRE : VALIDATION DE LA TECHNIQUE DE PRELEVEMENT PAR TUBE DENUDER ANNULAIRE. Océan, Atmosphère. Université de Provence - Aix-Marseille I, 2002. Français. NNT : . tel-00011200

HAL Id: tel-00011200

https://theses.hal.science/tel-00011200v1

Submitted on 22 Mar 2006

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

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

UNIVERSITE DE PROVENCE - AIX-MARSEILLE I
UFR DES SCIENCES DE LA VIE, DE LA TERRE ET DE L'ENVIRONNEMENT

THESE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PROVENCE - AIX-MARSEILLE I

Discipline : Biosciences de l'environnement, Chimie et Santé

ECOLE DOCTORALE : SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

Présentée et soutenue publiquement le 12 novembre 2002
par
BRICE TEMIME-ROUSSEL

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PARTITION DES HAP ENTRE LES PHASES GAZEUSE ET PARTICULAIRE : VALIDATION DE LA TECHNIQUE DE PRELEVEMENT PAR TUBE DENUDER ANNULAIRE

JURY

P. GARRIGUES, Directeur de recherche CNRS BORDEAUX I	**Rapporteur**
J-P. QUISEFIT, Professeur à l'Université PARIS VII - PARIS XII	**Rapporteur**
S. DESPIAU-PUJO, Maître de conférences à l'Université de TOULON et du VAR	**Président**
H. WORTHAM, Professeur à l'Université de PROVENCE - AIX-MARSEILLE I	**Directeur de thèse**
H. COTTE, Ingénieur PSA Peugeot Citroën	**Examinateur**
R. STROEBEL, Ingénieur ADEME	**Examinateur**

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE **7**

I. CONTEXTE DE L'ETUDE : LA PARTITION DES HAP ENTRE LES PHASES GAZEUSE ET PARTICULAIRE **9**

I.1. PRESENTATION DES HAP **9**

I.1.1. Les HAP étudiés 9

I.1.2. Mécanismes de formation des HAP 10

I.1.3. Principales sources d'émission 11

I.2. CONCENTRATIONS ATMOSPHERIQUES **12**

I.3. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES HAP **13**

I.4. TOXICITE DES HAP **15**

I.4.1. Propriétés cancérigènes et mutagènes 15

I.4.2. Métabolisme 16

I.5. LA PARTITION DES HAP ENTRE LES PHASES GAZEUSE ET PARTICULAIRE **17**

I.5.1. Les différents types de particules 17

I.5.2. Les PM2,5 comme principales particules concernées 19

I.5.3. Mécanismes impliqués dans les interactions Gaz-Particules 20

I.5.3.1. Condensation et Sorption *20*

I.5.3.2. Les composantes de la Sorption : Adsorption et Absorption *22*

I.5.4. Impact de la partition sur la santé et sur l'environnement 26

I.5.4.1. Partition et santé *26*

I.5.4.2. Partition et environnement *28*

I.5.5. Bases théoriques de la partition gaz-particules des HAP 33

I.5.5.1. Partition et adsorption *34*

I.5.5.2. Partition et absorption *35*

I.5.5.3. Lacunes des modèles théoriques *35*

II. LES METHODE DE PRELEVEMENT DES HAP ATMOSPHERIQUES 38

II.1. LES SUPPORTS DE PRELEVEMENT DES HAP ATMOSPHERIQUES 38

II.1.1. Supports de prélèvement de la phase particulaire : Les filtres 38

II.1.2. Supports de prélèvement de la phase gazeuse : Les adsorbants solides 42

II.2. LES METHODES DE PRELEVEMENT SIMULTANE DES HAP EN PHASES GAZEUSE ET PARTICULAIRE 45

II.2.1. Le Préleveur conventionnel 45

II.2.2. Les impacteurs en cascade 49

II.2.3. Les précipitateurs électrostatiques 56

II.2.4. Le tube Denuder 58

III. LES METHODES D'ANALYSE DES HAP 65

III.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS : LES ETAPES NECESSAIRES 65

III.1.1. Extraction 66

III.1.1.1. L'extraction au Soxhlet 67

III.1.1.2. L'extraction aux ultrasons 68

III.1.1.3. Désorption thermique 68

III.1.1.4. L'extraction en fluide supercritique 69

III.1.1.5. L'extraction par Micro-ondes 70

III.1.1.6. L'extraction ASE 71

III.1.2. Filtration 73

III.1.3. Concentration 74

III.1.4. Purification 74

III.2. LES METHODES D'ANALYSE 75

III.2.1. Méthodes basées sur la séparation en phase liquide 75

III.2.2. Méthodes basées sur la séparation en phase gazeuse 77

III.2.3. Méthodes de couplage plus récemment développées 79

III.2.3.1. La GC-MS-MS (GC-spectrométrie de masse en tandem) 79

III.2.3.2. La LC-MS et la LC-MS-MS 79

III.2.4. Récapitulatif 80

IV. VALIDATION DU PROTOCOLE ANALYTIQUE UTILISE **82**
IV.1. PRESENTATION DU PROTOCOLE ANALYTIQUE **82**
IV.1.1. Choix des techniques utilisées 83
IV.1.2. Détail du protocole analytique 84
IV.1.2.1. Etapes pré-analytiques *84*
IV.1.2.2. Analyse et quantification des HAP *85*
IV.2. VALIDATION DU PROTOCOLE ANALYTIQUE **88**
IV.2.1. Evaluation de l'étape d'extraction 88
IV.2.1.1. Rendement d'extraction des particules *89*
IV.2.1.2. Rendement d'extraction des résines XAD-2 et XAD-4 *90*
IV.2.1.3. Evaluation des pertes de HAP *91*
IV.2.2. Evaluation des étapes de filtration et de concentration 91
IV.3. CONCLUSIONS **91**

V. VALIDATION DU TUBE DENUDER : DEVELOPPEMENT ET EVALUATION DU BANC A PERMEATION **93**
V.1. OBJECTIFS **93**
V.2. DESCRIPTION DU GENERATEUR DE GAZ ETALON **95**
V.3. PERFORMANCES DU GENERATEUR DE GAZ ETALON **99**
V.3.1. Stabilité du flux de gaz étalon en sortie du système de perméation 99
V.3.2. Concentration en naphtalène après dilution 100
V.3.3. Domaine de conditions expérimentales couvertes par le générateur 102
V.4. ETALONNAGES ABSOLU ET RELATIF DU TUBE DENUDER **102**
V.5. CONCLUSIONS **103**

VI. VALIDATION DU TUBE DENUDER : I. DETERMINATION DES RENDEMENTS DE PIEGEAGE DE LA PHASE GAZEUSE **104**
VI.1. METHODOLOGIE **104**
VI.2. CONDITIONNEMENT DES TUBES DENUDER **104**
VI.2.1. Tubes denuder utilisés 104
VI.2.2. Traitement de la résine 106
VI.2.3. Application de la résine XAD-4 sur les parois du tube denuder 108
VI.3. RESULTATS DES TESTS REALISES AVEC LE GENERATEUR DE GAZ ETALON **109**
VI.3.1. Effet de la concentration en HAP gazeux 110

VI.3.2. Effet de la température 111
VI.3.3. Effet de l'humidité 113
VI.3.4. Effet du débit de prélèvement 114
VI.3.5. Influence de la durée de prélèvement 116
VI.4. ETUDE DE L'EFFET DE LA MATRICE 117
VI.4.1. Conditions de prélèvement 118
VI.4.2. Détermination des rendements de piégeage et incertitude 121
VI.4.3. Résultats 122
VI.5. EXTRAPOLATION DES RESULTATS AUX AUTRES HAP GAZEUX 123
VI.6. RECAPITULATIF : CONDITIONS OPTIMALES DE PIEGEAGE DE LA PHASE GAZEUSE 124
VI.7. LIMITES DE QUANTIFICATION DU TUBE DENUDER MULTI-ANNULAIRE 125
VI.8. PERSPECTIVES D'AMELIORATION 125

VII. VALIDATION DU TUBE DENUDER : II. DETERMINATION DES RENDEMENTS DE TRANSMISSION DE LA PHASE PARTICULAIRE 127
VII.1. METHODOLOGIE 127
VII.1.1. Présentation du système expérimental 127
VII.1.2. Détermination des rendements de transmission 129
VII.2. DETERMINATION DES RENDEMENTS DE TRANSMISSION EN MASSE 129
VII.2.1. Conditions expérimentales 129
VII.2.2. Résultats 130
VII.3. DETERMINATION DES RENDEMENTS DE TRANSMISSION EN NOMBRE 133
VII.3.1. Conditions expérimentales 133
VII.3.2. Résultats 135
VII.3.2.1. Rendements de transmission 135
VII.3.2.2. Effet de la taille des particules 136
VII.4. EFFET DU DEBIT 140
VII.5. INCIDENCE DE L'IMPACTION SUR LES RENDEMENTS DE TRANSMISSION 141
VII.6. IMPACT DES RESULTATS SUR L'EVALUATION DE LA PHASE PARTICULAIRE 143
VII.7. CONCLUSIONS 143

VIII. TUBE DENUDER ET SYSTEME DE PRELEVEMENT REGLEMENTAIRE TEST COMPARATIF POUR LA MESURE DES HAP PARTICULAIRES 145
VIII.1. METHODOLOGIE 145
VIII.2. CONDITIONS EXPERIMENTALES 145
VIII.2.1. Conditions de génération des émissions diesel 145
VIII.2.2. Conditions de prélèvement des émissions diesel 147
VIII.3. RESULTATS 148
VIII.3.1. Etude de l'artefact de désorption des HAP particulaires 148
VIII.3.1.1. Etude du phénomène avec un préleveur type tube denuder 148
VIII.3.1.2. Extrapolation des résultats au cas du préleveur conventionnel 150
VIII.3.2. Etude de l'artefact d'adsorption de HAP gazeux sur le filtre du préleveur conventionnel 151
VIII.3.2.1. Essais préalables 151
VIII.3.2.2. Comparaison des quantités de HAP piégées par les filtres des deux préleveurs 152
VIII.4. CONCLUSIONS 158

IX. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISTRIBUTION GAZ-PARTICULE DES HAP ATMOSPHERIQUES 159
IX.1. CONDITIONS DE PRELEVEMENT 159
IX.1.1. A l'échappement d'un véhicule diesel 159
IX.1.2. Echantillons atmosphériques 159
IX.2. MESURE DES CONCENTRATIONS DE PARTICULES 160
IX.3. RESULTATS 161
IX.3.1. Effet de la pression de vapeur 161
IX.3.2. Limites de validité de la théorie de Pankow 165
IX.3.3. Etude des mécanismes mis en jeu dans la partition 171
IX.4. CONCLUSION 172

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 173

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 175

LISTE DES FIGURES 202

LISTE DES TABLEAUX **204**
ANNEXES **205**

INTRODUCTION

Les émissions de polluants dans l'air par des processus anthropiques n'ont cessé d'augmenter depuis la révolution industrielle, en raison des besoins énergétiques croissants de l'homme. Parmi ces polluants, les HAP sont maintenant quotidiennement présents dans notre proche environnement. L'attention particulière qu'on leur accorde provient de leur action cancérogène reconnue sur certains animaux et soupçonnée chez l'homme. Ainsi ces composés font partie des polluants à surveiller dans le cadre de la directive européenne n°96/62/CE du 27 septembre 1996 et doivent être pris en compte dans les objectifs de qualité de l'air à atteindre. La sortie prochaine de la Directive fille de qualité de l'air pour le Benzo(a)pyrène, par l'Union européenne, imposera sa surveillance, et des normes d'émission pour les principales sources de pollution seront sans doute édictées.

En raison de leur pression de vapeur saturante comprise entre 10 et 10^{-10} pascals (Dabestani et Ivano, 1999), de nombreux HAP présents dans l'atmosphère existent simultanément sous forme gazeuse et particulaire (HAP adsorbés et/ou absorbés aux particules). Leur impact sanitaire et leur comportement dans l'environnement, différent selon la forme considérée, impose la mise en œuvre de systèmes de prélèvement collectant simultanément et séparément les phases gazeuse et particulaire. Plusieurs méthodes de prélèvement ont été développées pendant les deux dernières décennies (préleveur à haut débit, impacteur en cascade, précipitateur électrostatique…), mais toutes induisent des artefacts de prélèvement tendant à surestimer ou sous-estimer l'une des deux phases (Appel *et al.*, 1983 ; 1989 ; Coutant et al, 1988 ; Fan *et al.*, 1995 ; Kaupp et Umlauf, 1992 ; Mader et Pankow, 2000, 2001a, 2001b ; McDow et Huntzicker, 1990 ; Peters *et al.*, 2000 ; Poster *et al.*, 1995 ; Van Vaeck *et al.*, 1984a). Le système de prélèvement des HAP par tube denuder a été plus récemment développé (Coutant *et al.*, 1989, 1992 ; Gundel *et al.*, 1995b ; Lane and Gundel, 1996). Cette méthode paraît être actuellement la plus prometteuse pour piéger simultanément et séparément les HAP en phases gazeuse et particulaire, sans artefact. Toutefois, sa validation complète constitue une étape obligatoire avant son utilisation pour l'analyse des HAP atmosphériques et l'étude du phénomène de distribution gaz-particule.

Cette étude retrace les différentes étapes de notre démarche ayant pour but de valider la méthode de prélèvement simultané des HAP atmosphériques en phases gazeuse et particulaire par tube denuder annulaire.

Après une présentation générale traitant des HAP atmosphériques, du phénomène de partition gaz-particule et de l'impact de ce processus sur l'environnement et la santé (chapitre I), nous présentons sous forme de revue critique les principales méthodes développées et utilisées ces 20 dernières années pour prélever simultanément les HAP en phases gazeuse et particulaire (chapitre II). La technique du tube denuder, ainsi que les points qui restent à valider avant son utilisation y sont présentés en détail. Une troisième partie est consacrée à la présentation des différentes méthodes d'analyse envisageables dans le cas d'échantillons atmosphériques (chapitre III). L'ensemble du protocole analytique utilisé en laboratoire pour quantifier les HAP une fois piégés par les différents supports de prélèvement est ensuite exposé (chapitre IV). La suite de l'étude est consacrée aux expériences réalisées pour valider la méthode de prélèvement par tube denuder annulaire.

La détermination des rendements de piégeage des HAP gazeux en conditions contrôlées a nécessité la mise au point d'un générateur de HAP gazeux, qui nous permette de contrôler précisément les différents paramètres à tester (chapitre V). Les effets de la température, de l'humidité relative, de la concentration en HAP gazeux, du débit et de la durée de prélèvement, ont ainsi pu être étudiés séparément (chapitre VI). L'effet de matrice qui a été évalué lors de prélèvements d'atmosphères réelles vient compléter cette première étape de validation.

La détermination des rendements de transmission de la phase particulaire, qui constitue la deuxième étape de notre validation, a été effectuée au moyen de prélèvements à l'émission d'un véhicule diesel (Banc à rouleaux dans les installations de PSA Peugeot-Citroën, La Garenne-Colombes). Les paramètres prépondérants que sont la taille des particules prélevées et le débit de prélèvement ont été étudiés (chapitre VII). Au cours de ces expériences, nous avons pu confronter nos résultats avec les modèles théoriques développés pour évaluer le rendement de transmission du tube denuder.

A l'issu de ces expériences, la méthode de prélèvement par tube denuder annulaire a été comparée à un préleveur type conventionnel au cours d'une série de prélèvements effectuée à l'émission d'un véhicule diesel (Chapitre VIII).

Enfin, dans une dernière partie (Chapitre IX), nous présentons les résultats de nos campagnes de prélèvement avec le tube denuder. Une campagne de prélèvement a été effectuée à Marseille, sur un site représentatif d'une pollution urbaine de fond, et une campagne de prélèvement a aussi été réalisée sur échappements diesel, à l'émission. Le phénomène de partition a pu être étudié au travers de ces expériences.

I. CONTEXTE DE L'ETUDE : LA PARTITION DES HAP ENTRE LES PHASES GAZEUSE ET PARTICULAIRE

I.1. PRESENTATION DES HAP

I.1.1. Les HAP étudiés

Les Hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des composés organiques dont la structure cyclique comprend au moins deux cycles aromatiques. Le nombre théorique de HAP susceptibles d'exister s'élève à plus de 1000 (NIST, 2002). Toutefois, en raison de la grande réactivité de certains, beaucoup moins de HAP existent dans l'atmosphère. Ainsi seulement plus d'une centaine de HAP différents y ont été identifiés (Baeck *et al.*, 1991). Parmi ces HAP, 16 d'entre-eux sont couramment analysés dans les différentes composantes de l'environnement, selon les recommandations de l'Agence Américaine de l'Environnement (US EPA) (Figure I.1).

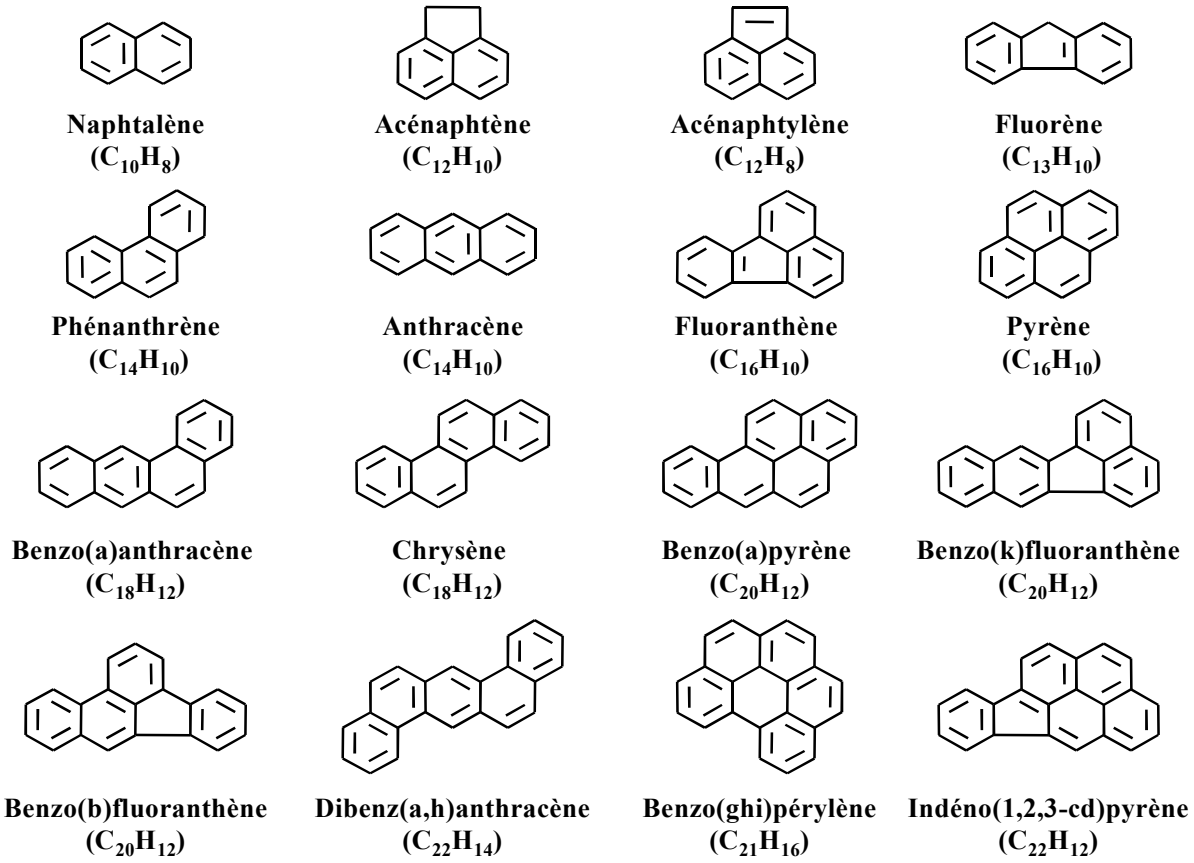


Figure I.1. Liste des HAP généralement surveillés dans l'environnement selon les recommandations de l'US EPA (polluants prioritaires).

I.1.2. Mécanismes de formation des HAP

Les HAP proviennent essentiellement de phénomènes de pyrolyse-pyrosynthèse de la matière organique (combustibles fossiles, bois …), ainsi que d'imbrûlés. L'importance relative des deux mécanismes dépend de la nature de la matière organique et des processus de combustion (Baeck *et al*., 1991 ; Collier *et al.*, 1995 ; Marr *et al.*, 1999). Le phénomène d'émissions de HAP provenant d'imbrulés de la matière organique est prévisible, étant données les quantités de HAP déjà présentes dans les différents combustibles fossiles (Buell et Girard, 1994 ; Marr *et al.*, 1999). Ces émissions ont d'ailleurs été facilement mises en évidence, grâce à l'utilisation de HAP traceurs (Tancell et Rhead, 1996). Les mécanismes conduisant à la formation de HAP par pyrolyse-pyrosynthèse ne sont pas encore totalement connus. Ils semblent toutefois impliquer la fragmentation des substances organiques en composés instables, sous l'effet de la température (Ledesma *et al.*, 2000). Ces fragments, principalement des radicaux libres très réactifs, ont des temps de vie très courts. Une partie d'entre eux vont réagir avec l'oxygène présent pour former du CO_2 et de l'eau. Mais l'oxygène étant généralement insuffisant pour accomplir une oxydation totale, une partie de ces fragments vont réagir entre eux. La recombinaison de ces fragments va conduire lors du refroidissement à des composés organiques de plus en plus complexes (Mastral et Callèn, 2000 ; Richter et Howards, 2000). Ces mécanismes autorisent la formation d'une grande variété de HAP de masse molaire comprise entre 78 (C_6H_6) et 1792 $g.mol^{-1}$ ($C_{144}H_{64}$) (Glasier *et al.*, 2001 ; Lafleur *et al.*, 1996). Les plus lourds d'entre eux sont comparables en taille à des nanoparticules de suie (Richter et Howards, 2000) et sont d'ailleurs supposés être impliqués dans la formation de particules de type carbone «suie», (Appel *et al.*, 2001 ; Böhm et Jander, 1999 ; Richter et Howards, 2000). Généralement, la nature et l'abondance des HAP formés va dépendre de paramètres tels que la composition du combustible de base (le rendement de formation des HAP augmente avec la concentration d'aromatiques, d'alcènes cycliques, d'alcènes, et d'alcanes), de la proportion d'oxygène, et de la température de combustion (plus la température est élevée, moins des HAP alkylés seront formés) (Manahan, 1994 ; Mastral et Callén, 2000 ; Revuelta *et al.*, 1999).

Un autre mode de formation des HAP provient de la formation géologique des combustibles fossiles tels que le pétrole ou le charbon lors de la dégradation des substances organiques, à pression élevée et à température réduite (inférieure à 200 °C). En raison de la température relativement basse, les HAP sont formés plus lentement et la proportion de HAP alkylés augmente.

I.1.3. Principales sources d'émission

Dans notre environnement, il apparaît que les sources de HAP sont principalement anthropiques bien qu'épisodiquement, des processus de combustion naturelle (feux de forêt, volcans) puissent être à l'origine d'une grande production de HAP (Nicolaou *et al.*, 1984). Les sources de HAP les plus importantes sont récapitulées dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Principales sources d'émissions de HAP en France en 2000 (≥ 95% des émissions totales, soit 320 tonnes) (CITEPA, 2000).

Source	% France
Résidentiel : Chauffage domestique	**46**
Transports : Combustion d'énergie fossile	**21,4**
Industrie : Sidérurgie, 1ère transformation des métaux ferreux	**17,6**
Construction	15
Papier, carton	1,5
	1,1
Agriculture	**8,5**
Sources naturelles : Incendies, volcans	**1,1**

Selon ces estimations, il apparaît que la principale source de HAP est le chauffage domestique, qui contribue aux émissions à hauteur de 46%, tandis que les transports et l'industrie représentent chacun environ 20% des émissions. A l'échelle locale, les tendances peuvent être fortement différentes. Ainsi, la fumée de cigarette peut représenter la source principale de HAP en atmosphère intérieure (Chuang *et al.*, 1991 ; Mitra et Ray, 1995). En atmosphère extérieure et surtout dans les centre-villes les gaz d'échappement des véhicules automobiles, peuvent représenter la première source de HAP (Lim *et al.*, 1999 ; Nielsen, 1996 ; Nielsen *et al.*, 1996).

I.2. CONCENTRATIONS ATMOSPHERIQUES : LES TENDANCES GENERALES

Dans l'atmosphère, l'ordre de grandeur des concentrations de HAP est comprise entre quelques dizaines de $pg.m^{-3}$ pour des concentrations de fond dans des zones reculées telles les pôles (Caricchia *et al.*, 1995 ; Cecinato *et al.*, 2000 ; Daisey *et al.*, 1981 ; Halsall *et al.,* 1997 ; Weschler, 1980) et quelques dizaines, voire centaines de $ng.m^{-3}$ dans les centres urbains (Carichia *et al.*, 1999 ; Lim *et al.*, 1999 ; Naumova *et al.*, 2002 ; Theosidos *et al.*, 2002). On observe généralement des variations dans le temps et dans l'espace :

- Echelle saisonnière : généralement les niveaux les plus élevés sont observés pendant les périodes froides (Broddin *et al.*, 1980 ; Halsall *et al.*, 1997 ; Menichini *et al.*, 1999 ; Park *et al.*, 2001 ; Pinto *et al.*, 1998 ; Theosidos *et al.*, 2002). L'augmentation des sources issues du chaufffage domestique, la réduction de l'épaisseur de la couche de mélange, ainsi qu'une augmentation du temps de vie atmosphérique induit par la réduction de l'ensoleillement en sont les principaux responsables,
- Echelle journalière : les concentrations diurnes sont supérieures aux concentrations nocturnes, principalement du fait de la diminution des sources (Kakimoto *et al.*, 2000),
- Echelle horaire : des pics de concentration de HAP en matinée et en fin de journée sont constatés. Ils sont le résultat d'une circulation automobile plus importante (Junker *et al.*, 2000 ; Lee *et al.*, 1999),
- Echelle spatiale : les concentrations en HAP peuvent varier significativement selon la distance entre la zone source et la zone réceptrice, la direction et la provenance de la masse d'air (Lee et Jones, 1999 ; Theosidos *et al.*, 2002). De plus, au sein d'une même zone, des secteurs très localisés (tunnel routier, carrefour très fréquenté), peuvent présenter des concentrations largement supérieures aux concentrations moyennes.

I.3. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES HAP

Les propriétés physico-chimiques se révèlent très utiles pour évaluer l'impact potentiel des composés dans l'environnement. Elles vont notamment permettre de mieux prévoir leur répartition, ainsi que leur comportement dans les différents compartiments de l'environnement (eau, sol, sédiments, atmosphère, végétaux, êtres vivants). Les principaux paramètres couramment utilisés pour prédire la distribution des composés organiques, dans les différents compartiments environnementaux sont (Jones et de Voogt, 1999 ; Wild et Jones, 1995) :

- La pression de vapeur saturante ($P°_L$), qui reflète la volatilité et donc la capacité d'un composé à rester en phase gazeuse ou à se volatiliser,
- La constante de Henry (H), qui est caractéristique de l'équilibre entre les phases gazeuse et aqueuse,
- Le coefficient de partage octanol-air (K_{OW}), qui reflète l'affinité d'un composé pour la matière organique. Cet indice permet notamment de prévoir leur bioaccumulation,

Les valeurs de ces paramètres pour les HAP sont présentées dans le tableau I.2. Elles ont été déduites d'équations théoriques ou directement mesurées en laboratoire. Elles sont donc sans cesse révisées, voire complétées, en fonction de l'évolution des connaissances et de l'amélioration des techniques de mesure (Jones et de Voogt, 1999).

De façon générale, les HAP sont des composés non polaire, stables et ayant une faible volatilité. Il en résulte que les HAP sont hydrophobes, et persistants. Généralement, ces tendances s'accentuent lorsque la masse molaire augmente (Ferreira, 2001).

Tableau I.2. Caractéristiques physico-chimiques des HAP.

HAP	Masse molaire[2] ($g.mol^{-1}$)	S[2] ($mg.L^{-1}$)	$P°_L$[1] à 25°C (Pa)	H[2,3,4] à 25°C ($Pa.m^3.mol^{-1}$)	Kow[2]
Naphtalène	128,19	31	33	43,01 [2]	$2,34.10^3$
Acénaphtène	154,21	3,8	1,35	12,17 [2]	$8,32.10^3$
Acénaphtylène	152,20	16,1	4,14[2]	8,4 [2]	$1,10^4$
Fluorène	166,20	1,9	$4,5.10^{-1}$	7,87 [2]	$1,51.10^4$
Phénanthrène	178,23	4,57	$5,7.10^{-2}$	3,61 [4]	$1,7.10^3$
Anthracène	178,23	$4,5.10^{-2}$	$5,2.10^{-2}$	3,96 [2]	$3,5.10^4$
Fluoranthène	202,26	$2,6.10^{-1}$	$5,6.10^{-3}$	1,037 [2]	$1,7.10^5$
Pyrène	202,26	$1,3.10^{-1}$	$4,1.10^{-3}$	$9,2.10^{-1}$ [2]	$1,5.10^5$
Benz(a)anthracène	228,29	$1,1.10^{-2}$	$2,3.10^{-4}$	$5,8.10^{-1}$ [2]	$8,1.10^5$
Chrysène	228,29	$3,3.10^{-3}$	$4,8.10^{-5}$	5,86 [2]	$4,510^1$
Benzo(b)fluoranthène	252,31	$1,5.10^{-3}$	_	_	$6,3.10^5$
Benzo(k)fluoranthène	252,31	8.10^{-4}	$4,1.10^{-6}$	$1,6.10^{-2}$ [2]	1.10^6
Benzo(a)pyrène	252,31	$3,8.10^{-3}$	$3,2.10^{-6}$	$4,6.10^{-2}$ [2]	1.10^6
Dibenz(a,h)anthracène	278,35	6.10^{-4}	$8,1.10^{-8}$	$1,7.10^{-4}$ [3]	$3,2.10^6$
Benzo(g,h,i)pérylène	268,35	$2,6.10^{-4}$	$1,1.10^{-12}$	$7,5.10^{-2}$ [2]	_
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	276,33	_	_	_	_

(1) Allen, 1997 ; (2) Dabestani et Ivanov, 1999 ; (3) Ferreira, 2001, (4) Shiu et Mackay, 1997.

D'après les paramètres caractéristiques des HAP, une fois émis dans l'atmosphère, ces composés vont avoir tendance à s'accumuler dans les différents compartiments solides de l'environnement (sol, sédiment, matières en suspension). L'analyse de carottes de sols, de glaces et de sédiments en différents points du globe confirme cette tendance (Carrera *et al.*, 2001 ; Laflamme et Hites, 1978 ; Masclet *et al.*, 2000 ; McVeety et Hites, 1988 ; Notar *et al.*, 2001 ; Simcik *et al.*, 1999 ; Soclo *et al.*, 2000 ; Van metre *et al.*, 2000).

De plus, leur caractère lipophile leur permet d'être facilement transférés dans les différents compartiments de la chaîne alimentaire (Bakker *et al.*, 1999 ; Baumard *et al.*, 1998 ; Horstmann et McLachlan, 1988 ; Muller *et al.*, 2001), et atteindre l'homme suivant des cycles de complexité variée (céréales-homme ; herbe-vache-lait-homme) (Grova *et al.*, 2002 ; Kazerouni *et al.*, 2001 ; Smith *et al.*, 2001).

I.4. TOXICITE DES HAP

I.4.1. Propriétés cancérigènes et mutagènes

La toxicité des HAP peut être aiguë, faible ou modérée selon le composés considéré (Pickering *et al.*, 1999). Aux vues des concentrations auxquelles sont exposées les populations, les risques toxiques associés aux HAP sont généralement liés à une exposition chronique. Les risques les plus important liés aux HAP sont leur effet mutagène (White, 2002) et cancérigène (Denissenko *et al.*, 1996). En effet, certains d'entre eux ont été classés comme cancérogènes probables ou possibles chez l'humain par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) (IARC, 1987, 2002) (tableau I.3), l'US EPA, et l'Union européenne (2001). Plusieurs mélanges de HAP en atmosphère de travail ont été également classés comme cancérogènes pour l'homme, leur association avec le cancer du poumon et le cancer de la vessie ayant été démontrée (IARC, 1985). Parmi les HAP, la toxicité du benzo(a)pyrène est la mieux documenté et la plus mesurée. Celui-ci a été classé comme cancérogène probable pour l'homme par le CIRC (groupe 2A), sa capacité à induire un cancer du poumon étant reconnue (IARC, 1987).

Tableau I.3. Potentiel cancérigène des HAP (IARC, 1987, 2002).

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

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

I.4.2. Métabolisme

Les HAP présentent un caractère lipophile qui leur permet d'être transférés au sein des réserves lipidiques des organismes et dans les membranes cellulaires (essentiellement constituées de phospholipides). La présence de telles molécules entraîne rapidement la réaction des systèmes biochimiques de détoxication dont le rôle est de rendre hydrosolubles ces composés dangereux, afin de faciliter leur excrétion par voie rénale, biliaire ou branchiale. Dans l'organisme, certains tissus cellulaires, en particulier les tissus pulmonaires, hépatiques et cutanés, contiennent donc des enzymes chargées de catalyser une série de réactions permettant de détoxiquer les composés nocifs présents. En ce qui concerne les HAP cancérigènes, les réactions de détoxication est catalysée par le CYP1A1 (Soontjens *et al.*, 1997), qui appartient à une famille d'enzymes appelées cytochromes P450. Toutefois, bien que la majeure partie des métabolites formés sont efficacement éliminés de l'organisme, essentiellement par voie urinaire et par les fèces, certains d'entre eux peuvent se lier à l'ADN de façon covalente (adduit d'ADN) et ainsi exprimer un effet génotoxique. Denissenko *et al.,* (1996) ont montré récemment que le benzo(a)pyrène se liait préférentiellement au gène suppresseur humain p53 dans les cellules épithéliales bronchiques. Ce gène suppresseur est alors muté et s'exprime anormalement. Il perd alors son rôle protecteur contre la prolifération de cellules malignes. Il est important de noter que les propriétés cancérigènes des HAP dépendent essentiellement de la structure du composé considéré. Plusieurs facteurs favorisent le caractère cancérigène : le nombre de cycles (ce sont les HAP à 4 noyaux aromatiques ou plus qui sont généralement cancérigènes), l'arrangement stérique de la molécule (les molécules planes sont moins toxiques). De plus, pour être cancérigène, le HAP doit posséder une région «baie» et être dissymétrique (Dabestani et Ivanov, 1999) comme le montre la figure I.2.

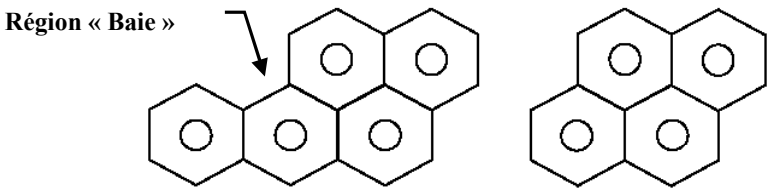


Figure I.2. Structures chimiques du benzo(a)pyrène (cancérigène)et du pyrène (non cancérigène).

Cette configuration gouverne les modalités d'oxydation de la molécule en raison des zones à forte densité électronique.

I.5. LA PARTITION DES HAP ENTRE LES PHASES GAZEUSE ET PARTICULAIRE

L'atmosphère représente un compartiment très actif dans le cycle de contamination de notre environnement naturel et humain. De par leur faible volatilité et de leur faible solubilité, une partie des HAP s'associent aux particules atmosphériques. Ce phénomène de partition gaz-particule des HAP est d'une importance primordiale, puisqu'il peut modifier considérablement leur comportement dans l'environnement et leur impact sur la santé. C'est ce phénomène que nous allons traiter maintenant plus en détails.

I.5.1. Les différents types de particules

Dans l'atmosphère, les particules constituent un ensemble extrêmement hétérogène, en terme de taille, de forme (sphérique, agrégats, en longueur…), de source (naturelles ou anthropiques), de composition (proportion de composés minéraux et organiques), et de mode de formation (particule primaire, émises directement dans l'atmosphère et particules secondaires, issus de processus de nucléation). Parmi les nombreux critères de classification des particules, la taille représente l'un des paramètres les plus importants. La notion de **diamètre équivalent aérodynamique** est communément utilisée dans les études environnementales. Par définition, le diamètre équivalent aérodynamique d'une particule est celui d'une particule modèle sphérique, de densité unitaire qui aurait les mêmes caractéristiques aérodynamiques que la particule considérée. Cette désignation qui tient compte de la forme, de la masse, et de la densité des particules, est commode pour comparer des particules ayant des caractéristiques différentes. La distinction en taille concorde généralement avec les autres critères (source, mode de formation, composition chimique). En considérant ce critère, Bidleman (1988) distingue ainsi trois types de particules (figure I.3).

- <u>Particules du mode nucléation (0,08 µm ≤ ∅) (I, Figure I.3)</u> : Ces particules proviennent majoritairement de la nucléation homogène d'espèces gazeuses, c'est à dire de la conversion gaz-particule qui correspond à un changement de phase possible lorsque la pression de vapeur des composés condensables est suffisamment élevée. Ces particules tendent très rapidement à former des particules de plus grande taille (particules du mode accumulation), suite aux mouvements aléatoires lors desquels ces particules s'entrechoquent et coagulent, et en servant de supports à la nucléation hétérogène pour les gaz de faible pression de vapeur saturante. Leur durée de vie est donc plutôt courte, de l'ordre de quelques minutes à quelques heures. On retrouve donc ces particules dans l'atmosphère uniquement à proximité des sources d'émission.

Deux sous-modes ont plus récemment été mis en évidence, le mode ultrafin (angl. ultrafine particles) (3 à 10 nm) et le mode aitken (10 à 100 nm) (Keil et Wendisch, 2001 ; Wiedensohler et Covert, 1996).

- Particules du mode accumulation (0,08 µm ≤ ∅ ≤ 1 µm) (II, Figure I.3) : Ces particules sont issues de la coagulation des particules du mode nucléation et de la nucléation hétérogène d'espèces gazeuses. Le mode accumulation est ainsi appelé car les procédés d'élimination atmosphérique de ces particules sont moins efficaces que pour les autres modes. Ces particules sont en effet trop petites pour subir efficacement les processus de dépôt sec et humide. Elles sont aussi trop peu nombreuses pour coaguler et former des particules plus grosses. Ainsi leur temps de vie dans l'atmosphère peut être de l'ordre la semaine. Selon les conditions climatiques, ces particules sont susceptibles d'être transportées sur des distances de plusieurs centaines voire milliers de kilomètres (Baeck *et al.*, 1990 ; Hallsall *et al.*, 1997 ; Masclet *et al.*, 1988 ; Masclet et Cachier, 1998 ; Pistikopoulos *et al.*, 1990 ; Seinfeld et Pandis, 1998). L'amélioration des préleveurs type impacteurs (Cf. chapitre II.2.2.) a permis de mettre en évidence deux sous-modes au sein du mode accumulation, le mode «condensation», qui désigne les particules contenant les produits de réaction de composés gazeux et le mode «droplet», qui désigne les particules issues des mécanismes de nucléation et de réaction qui se déroulent dans la phase aqueuse des gouttelettes (Hering *et al.*, 1997a).

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

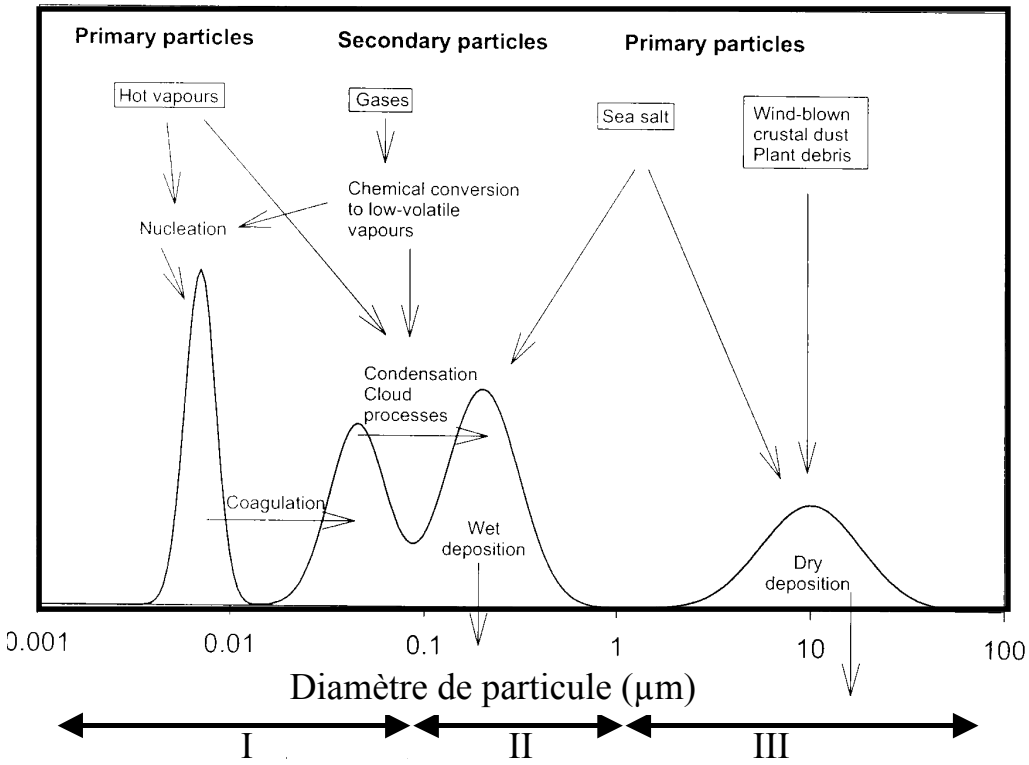


Figure I.3. Présentation des différents modes de particules. L'origine, ainsi que les voies d'élimination sont indiquées (D'après Seinfeld et Pandis, 1998).

I.5.2. Les PM2,5 comme principales particules concernées

Dans l'atmosphère, les trois modes décrits précédemment coexistent. Leur importance respective est variable suivant le paramètre considéré (nombre, surface spécifique, masse) (figure I.4.).

Lorsque l'on étudie les processus d'échanges entre gaz et particules, la distinction des modes de particules peut se réduire à deux groupes, les «grosses» particules (∅ > 2,5 µm) (angl. coarse particles), et les particules fines (∅ < 2,5 µm) (angl. fine particles) (Shi *et al.*, 2001 ; Wilson *et al.* 1997). En effet, ce dernier groupe représente la majeure partie de la surface disponible dans l'atmosphère pour les interactions gaz-particule (Figure I.4).

Les nombreuses études de distribution granulométrique des HAP atmosphériques confirme la tendance de ces composés à s'associer préférentiellement aux PM2,5. En effet, les HAP sont majoritairement (80 à 90%) associés aux particules de diamètre inférieur à 2,5 µm, avec une grande proportion associée aux particules de diamètre inférieur à 0,3 µm (Allen *et al.*, 1996 ;

Allen *et al.*, 1998 ; Alves *et al.*, 2000 ; Garivait *et al.*, 2001 ; Kaupp et McLachlan, 2000 ; Kiss *et al.*, 1998 ; Offenberg et Baker, 1999, 2002 ; Poster *et al.*, 1995 ; Schnelle *et al.*, 1995 ; Schnelle-Kreis *et al.*, 2001 ; Van Vaeck *et al.,* 1984a ; Venkataraman et Friedlander, 1994 ; Venkataraman *et al.,* 1999).

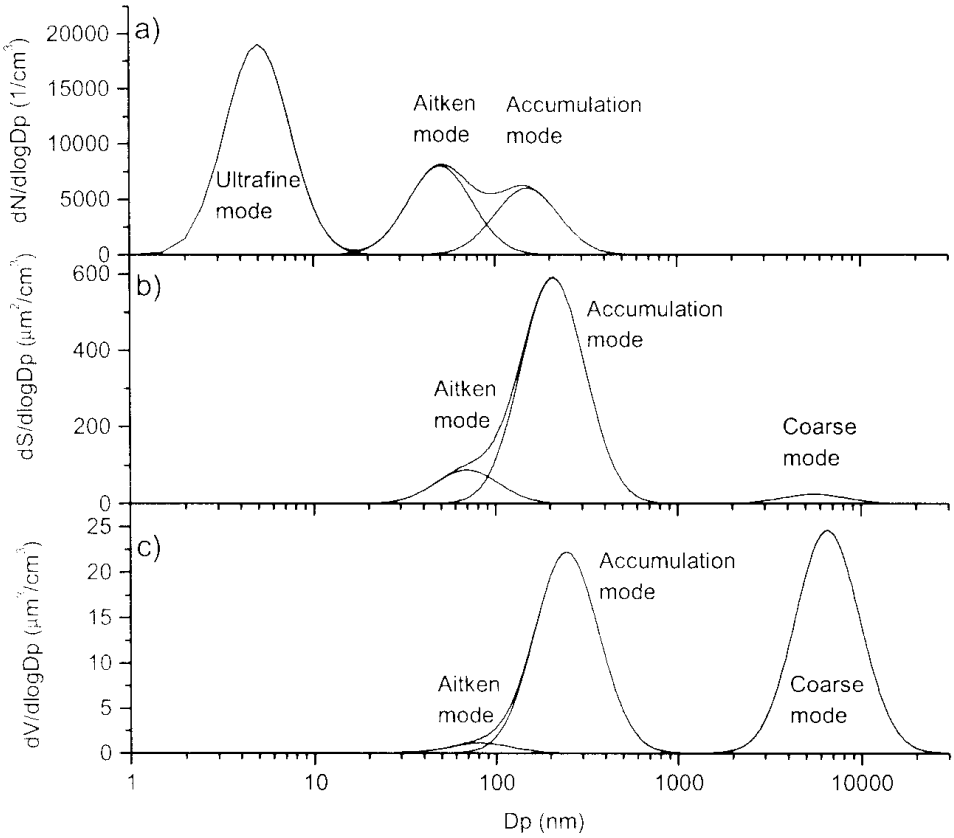


Figure I.4. Exemple de distribution a) en nombre, b) en surface et c) en volume (= masse) (Seinfeld et Pandis, 1998).

I.5.3. Mécanismes impliqués dans les interactions Gaz-Particules

I.5.3.1. Condensation et Sorption

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

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

Pour que le phénomène de condensation ait lieu, il faut que la concentration en HAP dépasse un seuil critique, représenté par la pression de vapeur saturante. Cette caractéristique physique dépend à la fois de la température et du composé considéré. Pour la grande majorité des HAP, la pression de vapeur saturante correspond à des concentrations très élevées qui ne sont rencontrées qu'un court instant, au sein même de l'émission, lors de son refroidissement. Les HAP vont alors se condenser à la surface des noyaux carbonés et des cendres formés. En tenant seulement compte du mécanisme de condensation et en raison des faibles concentrations de HAP rencontrées dans l'atmosphère, la distribution des HAP entre les phases gazeuse et particulaire ne concernerait que les HAP les moins volatiles (plus lourds que le Benzo(ghi)pérylène) (tableau I.4).

Tableau I.4. Concentrations de saturation des HAP gazeux (condensation) versus concentrations atmosphériques moyennes.

HAP	Concentrations saturantes à 15 °C ($g.m^{-3}$)	Concentrations atmosphériques ($g.m^{-3}$)
Naphtalène	$8,2.10^{-1}$	$\cong 10^{-7}$ à 10^{-9}
Acénaphtène	$3,5.10^{-2}$	$\cong 10^{-7}$ à 10^{-9}
Fluorène	$1,2.10^{-2}$	$\cong 10^{-7}$ à 10^{-9}
Phénanthrène	$1,5.10^{-3}$	$\cong 10^{-7}$ à 10^{-9}
Anthracène	$1,5.10^{-3}$	$\cong 10^{-7}$ à 10^{-9}
Fluoranthène	$1,9.10^{-4}$	$\cong 10^{-7}$ à 10^{-9}
Pyrène	$1,3.10^{-4}$	$\cong 10^{-7}$ à 10^{-9}
Benz(a)anthracène	$8,8.10^{-6}$	$\cong 10^{-7}$ à 10^{-9}
Chrysène	$1,1.10^{-6}$	$\cong 10^{-7}$ à 10^{-9}
Benzo(a)pyrène	$7,1.10^{-8}$	$\cong 10^{-9}$ à 10^{-10}
Benzo(ghi)pérylène	$1,6.10^{-9}$	$\cong 10^{-9}$ à 10^{-10}
Dibenz(ah)anthracène	$2,2.10^{-14}$	$\cong 10^{-9}$ à 10^{-10}

Ainsi, la condensation ne peut être à l'origine de la distribution gaz-particule de HAP intermédiaires tels que le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène ou le pyrène, phénomène pourtant très fréquemment observé dans l'atmosphère.

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

I.5.3.2. Les composantes de la sorption : Adsorption et Absorption

La surface et la morphologie très variée des particules donne lieu à deux mécanismes. Dans le cas d'une surface solide, seule l'**adsorption** intervient. Dans le cas d'une surface plus ou moins amorphe et visqueuse, l'adsorption des HAP peut entraîner leur incorporation au sein même de la matrice particulaire. Ce phénomène est généralement désigné sous le nom d'**absorption**. Ces deux mécanismes vont se dérouler préférentiellement sur certaines composantes chimiques de la particule.

- Composition chimique

Bien que les particules constituent un ensemble hétérogène, en terme d'origine et de mode de formation, leur composition résulte d'une combinaison constante de ces éléments majeurs en proportions variées. En première approximation, la matière sèche des particules est constituée de 5 % d'ammonium, 30% de sulfates, nitrates et chlorures, 40% de composés carbonés (organiques et élémentaires), 5% de métaux (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn) et 20% de minéraux insolubles à (Harrison et Jones, 1995). La proportion de chacun de ces composés diffère selon la taille considérée (figure I.5).

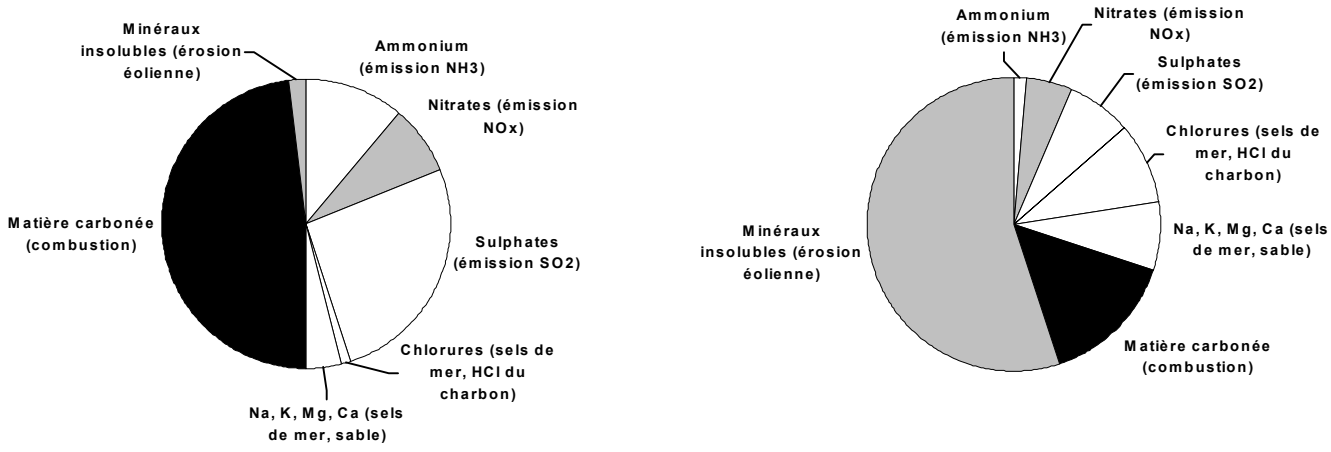


Figure I.5. Compositions typiques de particules urbaines (a) «Fine particle», (b) «Coarse particle» (Harrison et Jones, 1995).

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

De par les propriétés physico-chimiques de ces différents constituants, il est fort possible que plusieurs fractions coexistent dans la plupart des particules fines (Masclet et Cachier, 1998) (Cf. figure I.5.) :

- Une fraction minérale, soluble dans l'eau
- Une fraction minérale insoluble,
- Une fraction carbonée élémentaire (i.e. **E**lemental **C**arbon, ou black carbon), constituée d'un ou de plusieurs noyaux de carbone (microsphérules de carbone) de taille égale à 30 nm (Ishiguro *et al.*, 1997 ; Kasparian *et al.*, 1998). Cette fraction, généralement considérée comme apolaire, est composée essentiellement d'atomes de carbone en structure hexagonale de type graphite, (Seinfeld et Pandis, 1998), auxquels s'ajoutent en petite quantité d'autres éléments, tels que de l'oxygène, l'azote, et l'hydrogène (Lary *et al.*, 1999).
- Une fraction carbonée organique (i.e. **O**rganic **C**arbon). Cette fraction regroupe des centaines de composés organiques de polarité variée, contenant au moins 20 atomes de carbone. En raison des limites actuelles des moyens analytiques (en terme de séparation chromatographique des composés organiques de masse molaire supérieur à 300 uma pour les HAP (coronène) et supérieure à 478 uma pour les alcanes (n-tétratriocontane)), seule

une petite partie (10 à 20%) de cette fraction est identifiée (McDow *et al.*, 1994 ; Rogge *et al.*, 1993). Il est possible de distinguer dans la matière organique particulaire, les composés organiques «primaires» (alcanes, C_{17} à C_{36}, alcènes, aromatiques et polyaromatiques), majoritairement d'origine anthropique (Broddin *et al.*, 1980), et les composés organiques secondaires, ayant de faibles pressions de vapeur saturante (acides carboxyliques, aldéhydes, cétones, quinones, esters, phénols, alcools…). Ces derniers proviennent de réactions d'oxydation de composés gazeux atmosphériques (tels que des aromatiques, alcanes, alcènes, aldéhydes, terpènes), puis de la nucléation hétérogène des produits formés (Alvès *et al.*, 2000 ; Fraser *et al.*, 1998 ; Kendall *et al.*, 2001; Schauer *et al.*, 2002 ; Stephanou, 1992 ; Turpin *et al.,* 2000).

Compte tenu des caractéristiques physico-chimiques des HAP (faible solubilité dans l'eau, Kow élevé), les fractions carbonées élémentaire et organique vont représenter leur support préférentiel de sorption. Ces fractions représentent de 10 à 70% de la fraction particulaire totale chez les particules fines (Turpin *et al.*, 2000).

- Structure de la fraction carbonée et phénomènes de sorption mis en jeu

La répartition des fractions carbonées dans la particule, ainsi que les proportions relatives de carbone élémentaire et organique représentent les paramètres importants qui vont déterminer en grande partie la nature des phénomènes de sorption mis en jeu.

Il est admis que la fraction carbonée élémentaire de l'aérosol anthropique est solide, et interagit avec la phase gazeuse par adsorption (Dachs et Eisenreich, 2000). Mais les interactions directes de la fraction carbonée élémentaire avec les gaz atmosphériques peuvent être considérablement limitées par la fraction carbonée organique, omniprésente à l'interface particule-gaz. En effet, cette dernière fraction, de par les différents mécanismes impliqués dans l'association des composés organiques avec les particules (condensation, sorption), est supposée former une couche enrobant totalement ou partiellement la surface des particules sur une épaisseur de quelques nanomètres (Bukowiecki *et al.,* 2002 ; Burschter *et al.,* 2001 ; Feilberg et Nielsen, 2000 ; Gingrich *et al.*, 2001 ; Ishiguro *et al.,* 1997 ; Jang *et al.*, 1997 ; Jang et Kamens, 1998 ; Kamens *et al.*, 1999 ; Law et Diamond, 1998 ; Liang *et al.*, 1997 ; McDow *et al.*, 1994, 1996 ; Pankow, 1994 ; Strommen et Kamens, 1997, 1999 ; Vaida *et al.*, 2000). Les connaissances sur son état physique sont encore limitées, mais de nombreux auteurs considèrent que la matrice formée par la fraction organique carbonée est assimilable à

un liquide visqueux (Hemming et Seinfeld, 2001 ; McDow *et al.,* 1994) et peut donc représenter un support d'absorption (figure I.6.).

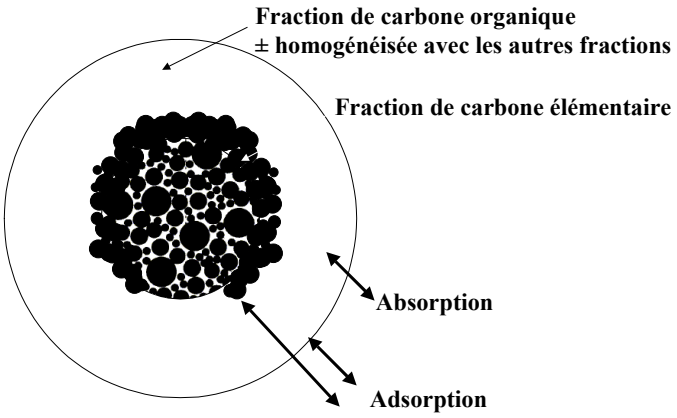


Figure I.6. Phénomènes impliqués dans la partition HAP-particule en fonction des supports de sorption.

Il est intéressant de noter que les proportions de carbone organique vont généralement augmenter avec le temps de séjour de la particule dans l'atmosphère en raison des processus de nucléation hétérogène par voie photochimique (McDow *et al.*, 1996). Cette tendance est accrue lors d'épisodes de SMOG photochimiques (tableau I.5).

Tableau I.5. Rapports OC/EC (carbone organique/carbone élémentaire) obtenus en fonction de l'origine des particules (McDow *et al.*, 1996).

Type d'aérosol	OC/EC
Particules diesel conduite urbaine/conduite sur autoroute conduite à vitesse constante 50 $km.h^{-1}$	 >0,25/>1 0,33-0,43
Particule de combustion incomplète de bois	10-20
Particule urbaine	1,5-2
Particule en épisode de SMOG	4-5

Cela a amené de nombreux auteurs à considérer l'absorption comme phénomène prédominant, dans le cas de particules urbaines (Jang et Kamens, 1998 ; Kamens *et al.*, 1999 ; Liang et Pankow, 1996 ; Liang *et al.,* 1997 ; Storey *et al.*, 1995).

I.5.4. Impact de la partition sur la santé et sur l'environnement

I.5.4.1. Partition et santé

Les poumons représentent un des organes cible les plus importants vis à vis des HAP car plus de 12 m^3 d'air passent en moyenne chaque jour dans les poumons de chaque individu. De plus, les voies respiratoires sont probablement les organes humains les plus sensible aux HAP. En effet, bien que l'activité des cytochromes P450 dans les poumons soit inférieure à celle observée dans le foie et les voies intestinales (i.e. que la métabolisation en espèces actives est lente), la détoxification est plus lente. Ces différences peuvent expliquer des variations possibles de la puissance des HAP après inhalation et ingestion (Menzie *et al.*, 1992). En considérant uniquement l'organe cible que constitue le poumon, l'impact d'un HAP considéré va être différent selon que celui ci est à l'état gazeux ou associé aux particules. Les zones de contact, le temps de séjour, ainsi que les voies d'absorption peuvent différer selon la phase considérée, rendant plus ou moins importante leur disponibilité pour l'expression de leur toxicité.

Dans le cas de la phase gazeuse, le temps de séjour dans le système respiratoire est réduit. Du fait de leur très faible solubilité, une fraction importante des HAP inhalée est rejetée dans l'air selon un processus diphasique (élimination rapide, de l'ordre d'une heure, puis lente, de l'ordre de plusieurs jours). La fraction qui entre en contact avec la surface interne du système respiratoire peut pénétrer dans l'organisme, soit par l'intermédiaire des cellules de l'épithélium bronchique, soit au niveau alvéolaire. L'ensemble de ces mécanismes suggère que les HAP gazeux ne s'accumulent pas dans le système respiratoire.

Dans le cas de la phase particulaire, la distribution des HAP dans les différentes parties des voies respiratoires, leur éventuelle accumulation, ainsi que leur impact potentiel sont fortement liés à la taille des particules (Berico *et al.*, 1997) (figure I.7).

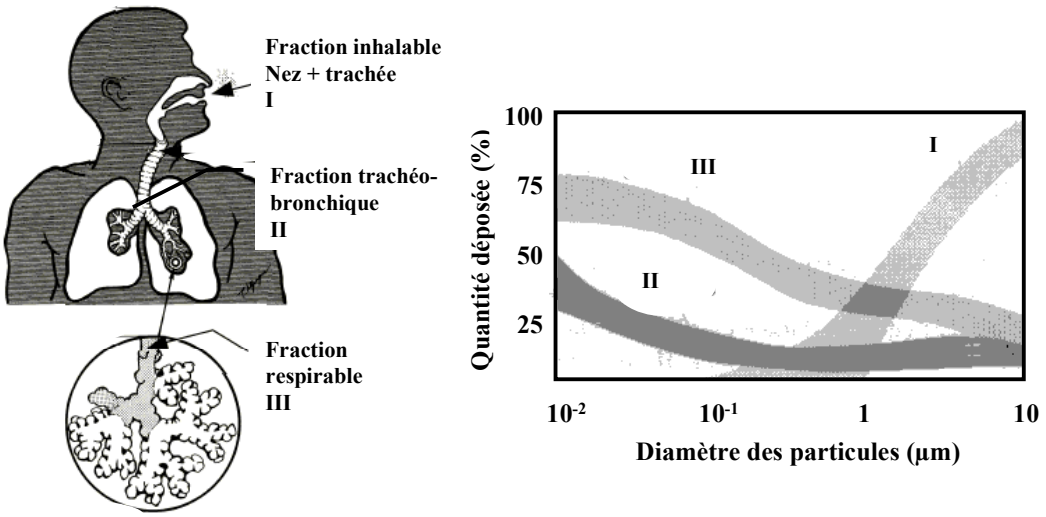


Figure I.7. Déposition des particules en fonction de leur diamètre dans les différentes parties du système respiratoire humain (D'après Bliefert et Perraud, 2001).

On peut distinguer les zones suivantes :

- Les voies de respiration hautes (nez et pharynx) qui éliminent les particules de diamètre aérodynamique supérieur à 10 µm. Une partie des particules de diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 µm s'y déposent également. A ce niveau, les particules piégées sont efficacement éliminées (temps de clairance de l'ordre de quelques heures), essentiellement par déglutition (évacuées vers l'estomac),
- L'étage trachéo-bronchique : les particules de diamètre aérodynamique compris entre 2,5 et 10 µm, ainsi qu'une fraction des particules de diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 µm s'y déposent. Les mécanismes d'élimination sont la clairance mucociliaire et la toux (temps de clairance de quelques jours),
- La structure pulmonaire constituée de bronchioles et d'alvéoles, où se déposent les particules très fines de diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 µm. Les particules les plus fines atteignent les alvéoles pulmonaires. Le taux de déposition dans l'étage alvéolo-intersticiel est maximum (de l'ordre de 30 à 50 %) pour les particules ultra-fines de 0,01 à 0,1 µm ; il est non négligeable (de l'ordre de 20 %) pour les particules de 0,5 à 2,5 µm. Leur élimination lente (temps de clairance compris entre plusieurs semaines à plusieurs mois) se fait par phagocytose (alvéoles) (macrophages) et par le tapis mucociliaire (bronchides) Une fois déposées, ces particules sont suspectées d'augmenter la perméabilité épithéliale, et d'ainsi faciliter le passage des polluants

véhiculés par les particules dans les courants lymphatique et sanguin (Donaldson *et al.*, 1998). L'impact sur la santé de ces particules semble aussi lié à leur petite taille, puisque même des particules de matériaux normalement inertes (PTFE) semblent toxiques, à partir d'une taille inférieure à 50 nm (Johnston *et al.*, 2000).

Ainsi, le temps de séjour de la phase particulaire dans les poumons peut être suffisant pour que l'effet toxique des HAP apparaisse. Une étude récente (Ruddel *et al.*, 1999) comparant certains effets biologiques d'émanations diesel filtrées (débarrassées de leur phase particulaire) ou non filtrées, confirme que les effets nocifs observés sont essentiellement liés à la phase particulaire (par comparaison avec la phase gazeuse) de ces émissions. Les composés adsorbés sur les particules semblent être responsables de la plus grande part des effets observés (Murphy *et al.*, 1998).

I.5.4.2. Partition et environnement

Une fois émis dans l'atmosphère, les HAP sont sujets à des phénomènes de dispersion et de transport. Connaître leur répartition entre les phases gazeuse et particulaire est un facteur essentiel pour prévoir leur temps de séjour dans l'atmosphère (et donc les distances potentiellement parcourues), leur devenir dans l'environnement, et évaluer leur impact sur celui-ci. En effet, les mécanismes physiques et chimique mis en jeu pour leur élimination de l'atmosphère, et leur efficacité sont fonction de la phase considérée.

- Les Processus d'élimination physique des HAP : le dépôt sec et le dépôt humide

Les processus d'élimination physique des HAP sont en fait un transfert de polluants de l'air vers l'eau, les sédiments, le sol et les végétaux. Ils représentent la source principale de HAP dans les sols, les sédiments et les eaux de surface, spécialement à proximité des zones d'activité anthropique (Golomb *et al.*, 1997 ; Manoli *et al.*, 2000). Parmis ces processus, on peut distinguer les dépôts sec et humide.

Le dépôt sec

En l'absence de précipitations, le dépôt sec joue un rôle important dans l'élimination des polluants (Bidleman, 1988). Il englobe les mécanismes de sédimentation, d'impaction et de diffusion.

Les HAP gazeux sont principalement éliminés par le mécanisme de diffusion. Ceux-ci peuvent être ensuite transférés dans les sédiments, les eaux de surface (Golomb *et al.*, 2001 ;

Gustafson et Dickut, 1997 ; Odabasi *et al.*, 1999 ; Park *et al.*, 2001), et les végétaux (Bakker *et al.*, 1999 ; Horstmann et McLachlan, 1998 ; Muller *et al.*, 2001). Une partie des HAP ainsi déposés peut être reémise dans l'air par volatilisation (Cousins *et al.*, 1999 ; Hoff *et al.*, 1996 ; McVeety et Hites, 1988). L'importance du dépôt va dépendre de nombreux paramètres tels les conditions météorologiques, les propriétés de la surface de déposition, ainsi que des propriétés physico-chimique du composé (Odabasi *et al.*, 1999).

Dans le cas du dépôt de HAP associés à la phase particulaire, ce dernier paramètre devient négligeable devant le rôle prédominant que joue la taille de la particule (Cf. chapitre I.5.1.). Il en résulte que les phénomènes de dépôt sec sont minimum pour les HAP associés aux particules de diamètre compris entre 0,1 et 1 µm (Cf. chapitre I.5.1.)(Baeck *et al.*, 1991 ; Bidleman, 1988 ; Venkataraman et Friedlander, 1994). Cette remarque est importante, car les études de distribution granulométrique indiquent que les HAP sont majoritairement associés à cette taille de particule (Cf. chapitre I.5.2.).

Le dépôt humide

Le dépôt humide englobe tous les phénomènes par lesquels les polluants sont éliminés de l'atmosphère par déposition après intégration dans une phase liquide (précipitations, neige, brouillard). On distingue deux phénomènes, le *«rain out»* qui se déroule au sein des nuages et qui consiste en la formation de gouttes de pluie par condensation d'eau autour de noyaux de condensation, et le *«wash out»*, phénomène simultané aux précipitations qui désigne l'entraînement des composés et des particules par les gouttes de pluie lors de leur chute. Les mécanismes impliqués dans le dépôt humide vont différer selon la phase considérée :

- Pour les composés en phase gazeuse, l'importance du processus va dépendre de l'équilibre thermodynamique entre les phases gazeuse et liquide. Cet équilibre étant gouverné par la loi de Henri, et donc dépendant de la température (*H* augmente d'environ un facteur 2 pour une augmentation de température de 10°C), l'importance du processus dépendra aussi de la température. Les HAP étant insolubles dans l'eau, l'efficacité de ce processus est très limitée devant la déposition humide des HAP particulaires (Poster et Baker, 1996b),
- Pour le composé particulaire, les processus et leur importance vont plutôt dépendre des conditions météorologiques dans les nuages, et des caractéristiques physico-chimiques des particules (taille). Lors du «wash out», les particules de diamètre supérieur à 1 µm sont incorporées dans les gouttes d'eau par collision, tandis que les particules de diamètre inférieur à 0,05 µm rencontrent les gouttes d'eau

essentiellement par diffusion. Ce sont les particules de taille comprise entre 1 et 0,05 µm (mode accumulation) qui sont encore les moins efficacement éliminées (Bidleman, 1988). Il est intéressant de noter que le processus de dépôt humide par «rain out», qui implique la condensation d'eau autour de particules, est supposé plus faible sur une particule carbonée, plutôt hydrophobe que sur une particule hygroscopique. L'efficacité d'élimination de ce type de particule risque donc d'être moins important.

Pour résumer, il semble que les processus de dépôt soient généralement plus efficaces pour la phase particulaire que pour la phase gazeuse. Toutefois, une grande partie des particules en mode accumulation (diamètre compris entre 0,08 et 2,5 µm) résiste bien aux processus d'élimination par dépôt sec et humide. En effet, tous les paramètres favorisent des temps de séjour atmosphérique longs (de l'ordre de la semaine) pour ces particules : leur hydrophobicité inhibe le mécanisme de «rain out» et rend le mécanisme de «wash out» moins efficace ; enfin, en raison de la petite taille de ces particules, le dépôt sec est réduit. Puisque les HAP particulaires sont majoritairement associés à ces particules, leur élimination par simples processus physiques est assez limitée. En ce qui concerne les HAP gazeux, il semble que le processus de dépôt sec soit limité à la diffusion. Toutefois, en raison de leur volatilité, une partie des HAP déposés peuvent se revolatiliser sous l'effet d'un augmentation de température, réduisant encore l'efficacité de ce processus.

- Les Processus d'élimination par dégradation chimique

Les HAP gazeux

Plusieurs réactions chimiques contribuent à éliminer les HAP de l'atmosphère (Atkinson, 1988). Les principales espèces gazeuses réactives, susceptibles d'être responsables de la dégradation des HAP dans l'atmosphère sont les radicaux $OH^{\cdot}$ (de jour), $NO_3^{\cdot}$ (N_2O_5-NO_2-NO_3, la nuit), ainsi que l'ozone (de jour et de nuit) (Atkinson *et al.*, 1986 ; Atkinson et Arey, 1994 ; Atkinson, 2000 ; Kwok *et al.*, 1994 ; Phousongphouand et Arey, 2002). Le tableau I.6. donne une approximation des temps de vie atmosphériques de certains HAP gazeux et nous permetd'estimer la contribution de chaque espèce réactive à l'élimination des HAP dans l'atmosphère. Ces données permettent aussi de prévoir les distances potentiellement parcourues par ces composés.

Tableau I.6. Estimation des temps de vie des HAP gazeux à partir des cinétiques de dégradation déterminées expérimentalement (D'après Atkinson et Arey, 1994, et Kwok *et al.*, 1994).

HAP	OH^{a} (jour)	NO_3^{b} (nuit)	O_3^{c} (jour et nuit)
Naphtalène	8 h	1,5 an	> 80 j
Acénaphtène	1,7 h	1,2 h	> 30 j
Acénaphtylène	1,6 h	6 min	43 min
Fluorène	26,4 h	_	_
Phénanthrène	5,6 h	5 h	_
Anthracène	1,3 h	_	_
Fluoranthène	3,5 h	85 j	_
Pyrène	3,5 h	30 j	_

[a]pour une concentration moyenne (12 heures de jour) en $OH^{\cdot}$ de $1,6.10^{6}$ molécules.cm^{-3}.

[b]pour une concentration moyenne (12 heures de nuit) en NO_3 de 5.10^{8} molécules.cm^{-3}, et en NO_2 de $2,4.10^{11}$ molécules.cm^{-3}.

[c]pour une concentration moyenne (24 heures) en O_3 de 7.10^{11} molécules.cm^{-3}.

Selon ces estimations, il semble que les HAP gazeux soient dégradés très majoritairement par réaction avec le radical $OH^{\cdot}$. Bien que la majorité des produits de cette réaction soit encore inconnus, certains ont été identifiés. En présence de O_2 et de NO_x, il s'agit de dérivés de HAP contenant un ou plusieurs groupements fonctionnels oxygénés (≅10%) et nitrés (inférieur à 1%) (Arey *et al.*, 1986 ; Arey *et al.*, 1987 ; Atkinson *et al.*, 1987 ; Atkinson *et al.*, 1990 ; Atkinson et Arey, 1994 ; Atkinson et Aschmann, 1994 ; Bunce *et al.*, 1997 ; Kamens *et al.*, 1994 ; Pitts *et al.*, 1985a ; Pitts, 1987 ; Sasaki *et al.*, 1997).

Les réactions avec le radical $NO_3^{\cdot}$ peuvent être importantes (tableau I.6.). Les temps de vie sont très variables suivant les HAP. Toutefois, en raison du caractère photosensible de ce radical, ces réactions n'interviennent que la nuit, ce qui limite son influence. Parmi les produits de réaction identifiés, des dérivés nitrés sont obtenus par réaction avec NO_2, avec des rendements de formation très supérieurs à ceux obtenus avec le radical $OH^{\cdot}$, puisque compris entre 0,1 et 40% (Atkinson *et al.*, 1987 ; Atkinson *et al.*, 1990 ; Atkinson et Arey, 1994 ; Sasaki *et al.*, 1997).

Enfin, pour la majorité des HAP gazeux, les réactions par photolyse ou avec l'ozone sont négligeables (Sasaki *et al.*, 1997). Seuls les HAP possédant un cycle à 5 carbones intercalé (acénaphtène, acénaphtylène) peuvent réagir avec l'ozone en proportion significative.

Les HAP particulaires

D'une manière générale, les HAP gazeux et particulaire sont dégradés par les mêmes oxydants. La voie de dégradation prédominante implique aussi les radicaux $OH^{\cdot}$. D'autres réactions de dégradation, impliquant l'ozone, le système N_2O_5-NO_2-NO_3, ainsi que NO_2-HNO_3 ont été étudiées (Delmas et Muller, 1992 ; Kamens *et al.*, 1990 ; Pitts *et al.,* 1985b, 1985c ; Sweetman *et al.*, 1986 ; Van Vaeck *et al.*, 1984b) mais restent négligeables dans l'atmosphère. Les temps de vie des HAP particulaires sont encore incertains, notamment parce qu'il apparaît clairement que la nature du support d'adsorption constitué par la particule intervient dans les mécanismes et les cinétiques de dégradation. Les HAP adsorbés à un support composé de silice, d'alumine ou de glace se dégradent rapidement, tandis que des supports comme de la cendre ou du black carbon tendent à les stabiliser (Behymer et Hites, 1988 ; Dunstan *et al.*, 1989). Il est apparu que le taux de black carbon était un facteur dominant puisque les HAP particulaires étaient stables à partir d'un taux de black carbon dans les cendres supérieur à 5% (Behymer et Hites, 1988). La présence d'autres espèces chimiques modifient aussi la vitesse de dégradation. En effet, la teneur en eau des particules semble augmenter la photodégradation des HAP et des nitro HAP (Feilberg et Nielsen, 2001 ; Jang et McDow, 1997 ; Kamens *et al.*, 1988 ; McDow *et al.*, 1995), tout comme la présence de certains composés organiques, tels que les méthoxyphénols, les cétones ou quinones aromatiques polycycliques, des benzaldéhydes substitués, ou encore des furannes substitués (McDow *et al.,* 1996). Le taux de carbone, ainsi que le taux de fer présents sur la surface d'adsorption semblent stabiliser les HAP vis à vis de leur photodégradation (Dunstan *et al.*, 1989). Il est intéressant de remarquer que les produits de réaction sont différents des produits de réaction des HAP gazeux : la réaction du fluoranthène adsorbé sur un filtre en présence de N_2O_5 donne le 1-, 3-, 7- et 8-nitrofluoranthène (Pitts *et al.*, 1985b) tandis que la réaction avec le fluoranthène gazeux donne majoritairement le 2- nitrofluoranthène (Sweetman *et al.*, 1986).

Ainsi, il apparaît que les processus chimiques impliqués dans l'élimination des HAP, et leur importance sont fonction de la phase considérée. La vitesse d'élimination des HAP gazeux est fortement liée à la chimie radicalaire et est donc fortement dépendante de la concentration en radicaux $OH^{\cdot}$. L'élimination des HAP particulaires est aussi dépendante des

concentrations en $OH^{\cdot}$. Toutefois, la nature des particules peut jouer un rôle de catalyseur ou d'inhibiteur des réactions de dégradation.

I.5.5. Bases théoriques de la partition gaz-particules des HAP

Le phénomène de partition débute pendant l'émission et se poursuit dans l'atmosphère. Cela peut conduire à une redistribution des HAP entre les phases gazeuse et particulaire, en fonction de plusieurs paramètres environnementaux et des propriétés intrinsèques des composés. Il est aussi important de noter que parmi les HAP particulaires, une fraction d'entre eux est suspectée de ne peut pas pouvoir participer à ces échanges gaz-particule, car elle est inextricablement liée aux matériaux particulaires.

Généralement, le terme de coefficient de partition K_p est le paramètre qui est utilisé pour étudier la répartition des HAP atmosphériques entre les phases gazeuse et particulaire à l'équilibre, résultant des processus d'adsorption et d'absorption.

$$Kp = \frac{Cp / TSP}{Cg} \qquad \text{(I.1)}$$

Où K_p est exprimé en $m^3.\mu g^{-1}$, C_p et C_g sont respectivement les concentrations de HAP dans la phase particulaire et dans la phase gazeuse ($ng.m^{-3}$), et *TSP* est la concentration particulaire ($\mu g.m^{-3}$) (supposée être proportionnelle à la surface d'adsorption). Nous allons considérer dans les deux paragraphes suivants l'expression de K_p dans le cas de l'adsorption puis dans le cas de l'absorption.

I.5.5.1. Partition et adsorption

Les premiers modèles théoriques proposés pour évaluer la répartition des composés semivolatiles entre les phases gazeuses et particulaire sont assez récents (Junge, 1977 ; Pankow, 1987) et se sont limités au phénomène d'adsorption. Ils proviennent des équations modélisant les phénomènes d'interaction gaz-surface développés par Langmuir (1918) et **B**runauer, **E**mmett et **T**eller, (1938) à partir des cinétiques d'adsorption et de désorption sur une surface solide homogène. Appliqués à l'équilibre gaz-particule dans l'atmosphère, l'équilibre peut être décrit selon l'équation suivante (Pankow, 1987 ; Yamasaki *et al.*, 1982) :

$$Kp = \frac{N_S \times a_{tsp} \times T \times e^{\frac{(Ql-Qv)}{RT}}}{1600 P^{\circ}_{L}} \qquad \text{(I.2)}$$

Où N_S est le nombre de sites sur la particule (mole.cm^{-2}), a_{tsp} est la surface spécifique de la particule (cm^2.µg^{-1}), Q_l et Q_v sont les enthalpies de désorption et de vaporisation (kJ.mole^{-1}), R est la constante universelle des gaz parfaits (8,314.10^{-3} kJ. K^{-1}.mol^{-1}) et T est la température en Kelvins. Le terme $P°_L$ (en torrs) est la pression de vapeur saturante du composé pris à l'état de liquide surfondu (Cf. chapitre I.5.5.3.).

La majeure partie des études sur la partition a pris comme hypothèse initiale que le mécanisme principal mis en jeu était l'adsorption physique (Pankow, 1987 ; Yamasaki *et al.*, 1982). Lorsque les particules sont d'origine naturelle, majoritairement minérales ou lorsque ce sont des cendres provenant de combustion à haute température, l'adsorption peut effectivement dominer le mécanisme de sorption (Mader et Pankow, 2001b ; Storey *et al.*, 1995). Toutefois, dans le cas de particules urbaines, composées en partie de matière organique amorphe plus ou moins visqueuse, un second mécanisme doit intervenir dans les interactions gaz-particule : l'absorption (Goss et Schwarzenbach, 1998 ; Liang et Pankow, 1996 ; Pankow, 1994).

I.5.5.2. Partition et absorption

Dans le cas où la partition des composés semivolatiles est dominée par l'absorption, Pankow (1994) aboutit à la relation suivante :

$$Kp = \frac{f_{om} \times 760 \times R \times T}{MW_{om} \times \gamma_{om} \times P°_L \times 10^6} \qquad \text{(I.3)}$$

Où f_{om} (sans unité) est la fraction massique de phase absorbante, constituée par la fraction organique particulaire, MW_{om} est la masse molaire moyenne de la phase absorbante (g.mol^{-1}), γ_{om} est le coefficient d'activité du composé considéré dans la phase absorbante (sans unité).

I.5.5.3. Lacunes des modèles théoriques

Dans une atmosphère réelle, les phénomènes d'adsorption et d'absorption coexistent et contribuent au phénomène de partition des composés organiques semivolatiles et K_p peut être exprimé à partir des équations (I.2) et (I.3) (Pankow, 1999) :

$$Kp = \frac{1}{P°_L}\left[\frac{f_{om} \times 760 \times R \times T}{MW_{om} \times \gamma_{om} \times 10^6} + \frac{N_S \times a_{tsp} \times T \times e^{\frac{(Ql-Qd)}{RT}}}{1600}\right] \qquad \text{(I.4)}$$

Sous la forme logarithmique, (I.4) devient :

$$Log\ Kp = -Log\ P°_L + \underbrace{Log\left[\frac{f_{om} \times 760 \times R \times T}{MW_{om} \times \gamma_{om} \times 10^6}\right]}_{\textbf{Absorption}} + \underbrace{Log\left[\frac{N_S \times a_{tsp} \times T \times e^{\frac{(Ql-Qd)}{RT}}}{1600}\right]}_{\textbf{Adsorption}} \qquad \text{(I.5)}$$

L'approche théorique permet de prévoir que dans le cas d'un phénomène de partition par adsorption, la quantité de gaz adsorbé sur un solide dépendra de la surface du solide, de la nature du solide et du gaz, de la température T, et de la pression de vapeur saturante du composé $P°_L$. Dans le cas de l'absorption, celle-ci va dépendre de la fraction organique particulaire, de la masse molaire organique, de la pression de vapeur saturante, et du

coefficient d'activité du composé. Toutefois, les coefficients de partition fournis par la théorie ne permettent d'effectuer qu'une approximation de la partition d'un composé dans l'atmosphère entre les phases gazeuse et particulaire, en raison :

- Des incertitudes sur $P°_L$ pour l'adsorption et l'absorption (Falconer et Harner, 2000). En effet, les HAP à l'état pur sont solides à température ambiante. Leur pression de vapeur $P°_S$ est réduite, en raison des forces intermoléculaires assez élevées qui résultent des réseaux crystallins. Si on considère le cas d'une matrice environnementale, les HAP sont isolés de leur structure crystaline d'origine et la formation d'un tel réseau est improbable. Leurs propriétés étant alors plus proches de l'état liquide, il en résulte une augmentation de leur pression de vapeur saturante à température ambiante. Foreman et Bidleman (1987) ont d'ailleurs montré que la pression de vapeur saturante du composé à l'état de liquide surfondu expliquait mieux les phénomènes observés. Les HAP étant solides à température ambiante, cette pression de vapeur est calculée en extrapolant la pression de vapeur à l'état liquide en dessous du point de fusion (figure I.8) (Allen *et al.*, 1999 ; Lei *et al.*, 2002). Selon Strommen et Kamens (1997), les différentes méthodes d'évaluation de la pression de vapeur sont en accord d'un facteur 2-3 (0,3-0,5 à l'échelle logarithmique). S'ajoute une deuxième incertitude, résultant de la prise en compte de l'effet de la température sur la pression de vapeur (Goss et Schwarzenbach, 1999).

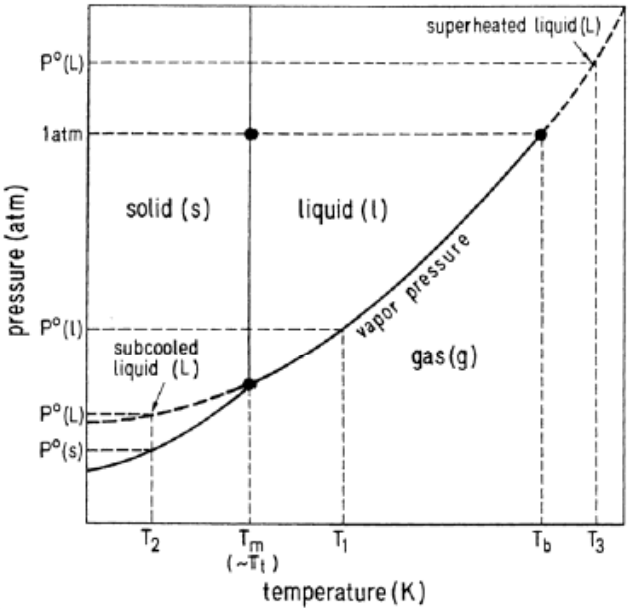


Figure I.8. La pression de vapeur saturante à l'état surfondu $P°_L$: extrapolation de la pression de vapeur saturante à l'état liquide d'un composé à une température où celui-ci est normalement solide.

- Des incertitudes sur N_S et a_{tsp} dans le cas de l'adsorption (Bidleman *et al.*, 1999). Ces paramètres varient aussi en fonction de la particule considérée (Bidleman, 1988),
- Des incertitudes sur le coefficient d'activité γ_{om} et sur la masse molaire moyenne de la phase absorbante MW_{om} qui vont varier avec la nature de la particule dans le cas de l'absorption, (Goss et Schwarzenbach, 1998; Jang *et al.*, 1997 ; Jang et Kamens, 1998 ; Liang et Pankow, 1996 ; Liang *et al.,* 1997).

Il en résulte que les coefficients de partition sont calculés avec une incertitude assez élevée.

L'étude expérimentale des coefficients de partition représente une alternative aux estimations théoriques et peut permettre de les améliorer. Toutefois, elle nécessite l'utilisation de préleveurs permettant la collecte simultanée et séparée des phases gazeuse et particulaire. Cette opération est délicate, la difficulté majeure résidant dans la séparation efficace et sans artefact des deux phases considérées.

II. LES METHODE DE PRELEVEMENT DES HAP ATMOSPHERIQUES

L'étape de prélèvement des composés semivolatiles tels que les HAP constitue une étape délicate dans l'étude de leur partition entre les phases gazeuse et particulaire, car les deux phases doivent être prélevées simultanément et séparément sans artefact. Cela passe par le choix pour chacune des deux phases d'un support de prélèvement approprié et compatible avec la méthode analytique, et par une méthode de prélèvement simultané induisant le minimum de biais.

Nous allons dans un premier temps présenter les différents supports de collecte adaptés aux HAP atmosphériques qui sont des filtres pour les HAP particulaires, et des adsorbants solides pour les HAP gazeux.

Nous passerons ensuite en revue les différentes méthodes de prélèvement simultané des HAP utilisées ces vingt dernières années, qui permettent le piégeage combiné des particules et des gaz : nous allons d'abord décrire la technique la plus couramment utilisée, celle du préleveur conventionnel grand volume, et mettre en évidence les artefacts inhérents à cette technique qui la rendent inadaptée pour une étude précise de la partition gaz-particule des HAP atmosphériques. Nous décrirons ensuite les principales méthodes alternatives qui ont été développées ces dernières années, pour réduire les différents artefacts rencontrés avec la méthode conventionnelle, et donner une estimation plus juste des concentrations atmosphériques des HAP dans les deux phases. Parmi elles, le prélèvement par tube denuder est la méthode de prélèvement qui semble la plus prometteuse.

II.1. LES SUPPORTS DE PRELEVEMENT DES HAP ATMOSPHERIQUES

II.1.1 Supports de prélèvement de la phase particulaire : Les filtres

Les supports les plus utilisés pour collecter des composés organiques associés aux particules tels que les HAP sont :

- Les filtres en fibres de verre (Glass Fiber Filter, GFF),
- Les filtres en fibres de quartz (Quartz Fiber Filter, QFF),
- Les membranes Téflon PTFE (Polytétrafluoroéthylène) (Teflon Membrane Filter, TMF),
- Les filtres en fibres de verre téflonnés PTFE.

Deux critères doivent être pris en compte pour le choix d'un filtre :

1) La compatibilité entre le filtre, le composé que l'on étudie et la méthode analytique,
2) Les performances du filtre lors du prélèvement.

Pour satisfaire au premier de ces critères, il est tout d'abord nécessaire de minimiser l'influence de la contamination des filtres vierges. Généralement, après un lavage préalable, des faibles niveaux de blancs peuvent être obtenus quelque soit le type de filtre (Masclet *et al.*, 1998). L'extraction au Soxhlet ou aux ultrasons, avec des solvants organiques (cyclohexane, dichlorométhane, hexane, méthanol, et acétone) est adaptée pour tous les supports. Un passage au four (500°C) pour éliminer les composés organiques est une procédure de nettoyage plus intéressante car plus simple et plus homogène. Cependant, elle n'est pas applicable aux filtres contenant du Téflon. Lorsque des mesures gravimétriques doivent être effectuées sur le filtre, les filtres en fibres de verre ou en fibres de quartz sont préférables car moins sensibles aux charges électrostatiques qui peuvent perturber la pesée. Cependant, les filtres en Téflon ou en fibres de verre téflonnés, en raison de leur nature hydrophobe, sont moins sensibles que les précédents à l'humidité, qui représente une autre interférence potentielle.

Les performances du filtre lors du prélèvement peuvent être évaluées à l'aide de plusieurs paramètres :

a) Le premier d'entre eux est l'efficacité de piégeage des particules, qui doit être maximale sur toute la durée d'échantillonnage et pour toute la gamme de particules considérées. Généralement, une efficacité de piégeage minimale de 99% est requise pour les particules de diamètre proche de 0,3 µm. En effet, une efficacité de piégeage d'environ 99% pour les particules de diamètre proche de 0,3 µm assure une efficacité de piégeage maximale pour les particules inférieures et supérieures à cette taille (Mc Murry, 2000) et est un bon indicateur des performances du filtre : les particules de diamètre inférieur à 0,3 µm sont efficacement piégées par diffusion, phénomène dont l'importance augmente avec la diminution en taille des particules, tandis que l'efficacité de collecte des particules plus grosses que 0,3 µm, principalement par interception-impaction, augmente avec la taille des particules (figure II.1.).

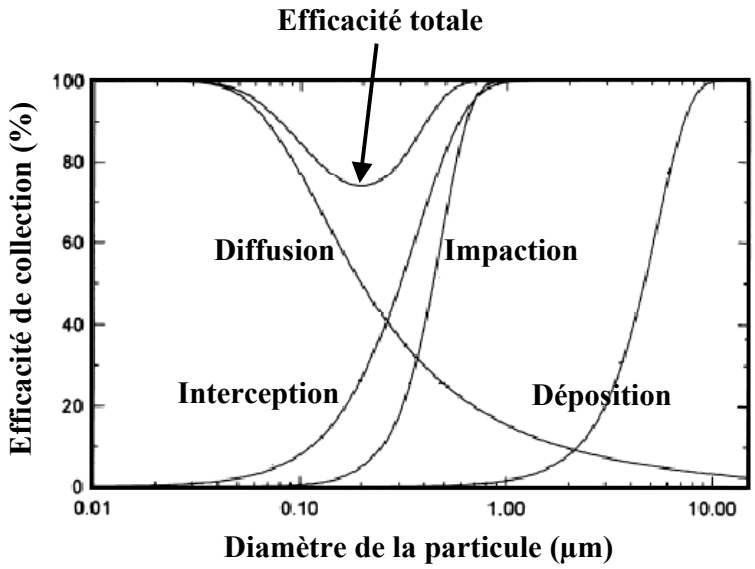


Figure II.1. Mécanismes intervenant dans le piégeage des particules par un filtre (en fibres) en fonction de la taille des particules.

b) Pour être performant, le filtre devra générer des pertes de charges minimales, afin d'accroître les débits de prélèvement et ainsi augmenter la quantité de matière piégée par unité de temps. De plus, de faibles pertes de charge permettront de réduire la désorption des composés associés aux particules collectées. Généralement, les matériaux fibreux (QFF, GFF, GFF téflonnés) provoquent moins de pertes de charge que les filtres membrane tels que les membranes Téflon.

c) Le filtre doit être le plus inerte possible vis à vis des composés présents dans l'air échantillonné afin d'éviter :

- La dégradation des HAP particulaires, par réaction avec des composés gazeux réactifs,
- L'adsorption sur le filtre de HAP gazeux, qui conduirait à une surestimation de la phase particulaire.

En effet, la surface des filtres représente un support d'adsorption important pour les espèces gazeuses, et sa surface spécifique doit donc être la plus petite possible.

Dans cette optique, les filtres en Téflon représentent le meilleur choix car ce sont les supports les plus inertes, et leur surface spécifique est réduite comparée aux autres filtres. Il a d'ailleurs été montré que les filtres en Téflon adsorbaient moins de HAP gazeux (Mader *et al.*, 2000,

2001a, 2001b). Il a aussi été montré que les GFF et les QFF peuvent adsorber des vapeurs de gaz réactifs, tels que HNO_3, NO_2, et SO_2 (Appel *et al.*, 1984). De plus, les GFF contiennent certains composés qui peuvent catalyser l'oxydation des particules de suie déposées sur le filtre (Lin et Friedlander, 1988). Les composés alcalins tels que le sodium et le potassium seraient les principaux éléments catalyseurs présents dans ce type de filtre, et proviennent du Borosilicate contenu dans les fibres de verre (ils contiennent environ 10% de Na_2O et 3% de K_2O). Les QFF, exempts de composés alcalins (Appel *et al.*, 1984) constituent le meilleur choix après les filtres Téflon.

En considérant l'ensemble de ces caractéristiques, les filtres en fibres de verre téflonnés semblent être un bon compromis pour l'ensemble des critères de performances décrits précédemment et résumés dans le tableau II.1. Ce type de filtre va être moins favorable à l'adsorption de composés gazeux (HAP et composés réactifs) que les QFF et les GFF, mais va aussi minimiser les pertes de charge rencontrées avec les membranes en Téflon.

Tableau II.1. Principales caractéristiques des filtres couramment utilisés pour l'étude des HAP particulaires.

			Inertie chimique[1, 2, 3]		
Filtre	Perte de charge	Surface spécifique[3, 6] ($m^2.g^{-1}$)	Adsorption de gaz réactifs[1, 2] (HNO_3, NO_2, SO_2)	Adsorption de HAP gazeux[3]	Compatibilité avec la méthode analytique[2, 4,5]
GFF	++	(2,4) (--)	Oui (--)	Oui (---)	+
QFF	++	(1,65) (-)	Oui (-)	Oui (--)	+
TMF	--	(0,21) (++)	Non (+)	Oui (+)	+
TIGF	+	(1) (+)	Non (+)	Oui (-)	+

D'après (1) Appel *et al.*, 1984 ; (2) Chow, 1995 ; (3) Mader et Pankow, 2001 ; (4) Masclet *et al.*, 1998 ; (5) Peltonen & Kuljulkka, 1995 ; (6) Sheffield et Pankow, 1994.

(+/- : favorise/défavorise le prélèvement des HAP particulaires comparé aux autres filtres. Ces appréciations permettent de comparer les filtres entre eux quant à leur compatibilité avec le prélèvement des HAP)

II.1.2. Supports de prélèvement de la phase gazeuse : Les adsorbants solides

Le prélèvement de la phase gazeuse par adsorption sur support solide est la méthode le plus souvent employée pour les composés organiques (Le Cloirec, 1998 ; Peltonen et Kujulkka, 1995). La diversité des adsorbants existants est liée au grand nombre de composés organiques présents dans l'atmosphère, et à la variabilité de leurs propriétés physico-chimiques. La figure II.2. présente les domaines d'utilisation des principaux adsorbants en fonction du point d'ébullition des composés étudiés.

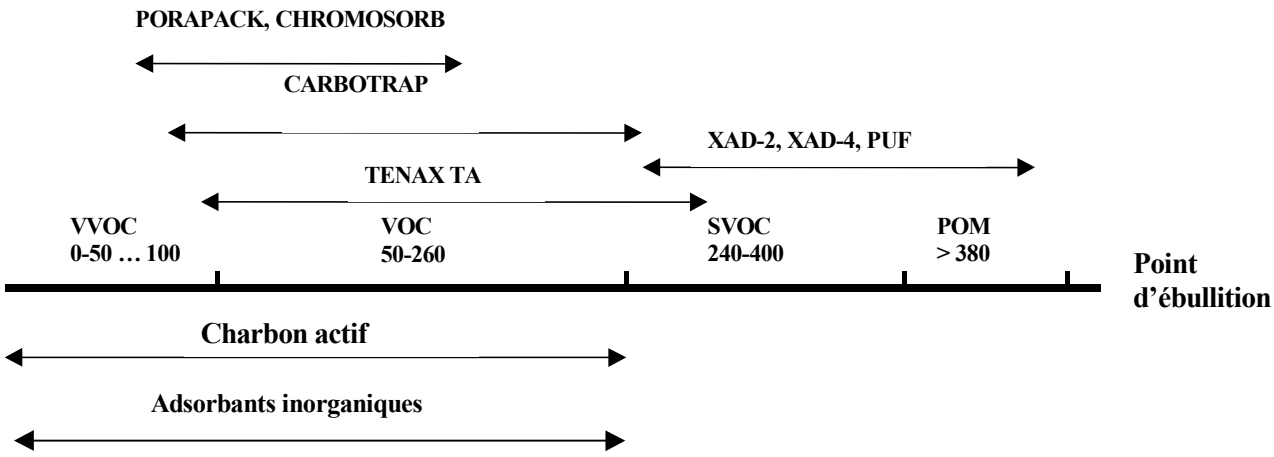


Figure II.2. Choix de l'adsorbant en fonction de la volatilité des composés (VVOC : composés organiques très volatiles ; VOC : composés organiques volatiles ; SVOC : composés organiques semivolatiles ; POM : matière organique particulaire).

Compte tenu de l'impératif que nous nous sommes fixé pour notre étude (l'analyse directe des HAP listés par l'US EPA), les critères prioritaires à prendre en compte dans le choix de l'adsorbant sont :

- La surface spécifique de l'adsorbant afin d'accroître la capacité de rétention de l'adsorbant,
- L'efficacité d'extraction des composés piégés,
- Le niveau de blanc après nettoyage,
- La sélectivité du piégeage afin de réduire le bruit de fond lors de l'analyse.

Parmi les adsorbants théoriquement utilisables pour le piégeage des HAP (tableau II.2.), seuls quelques adsorbants peuvent remplir l'ensemble de ces exigences.

Tableau II.2. Principales caractéristiques des adsorbants utilisés pour piéger les HAP gazeux.

Adsorbant		Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Piégeage des HAP les plus volatiles*	Blanc	Sélectivité	Extraction
Carboné	Charbon actif	500 à 2000 (+++)	++	_	(--) et retient fortement l'eau	Impossible
	Noir de carbone Graphitisé (carbotrap)	100 à 200	++	_	(--) et retient l'eau	Thermique (-)
Organique	Tenax TA, GC	15 à 35 (-)	-	+	Non polaire (++)	Thermique (+)
	PUF		-	-	Non polaire (++)	Solvants (+)
	XAD-2	350 (++)	++	--	Non polaire (++)	Solvants (++)
	XAD-4	750 (+++)	+++	--	Non polaire (++)	Solvants (++)

*Naphtalène, acénaphtène, acénaphtylène, fluorène, parmi les HAP listés par l'US EPA.
(+/- : Echelle relative d'appréciation, favorise/défavorise le prélèvement des HAP gazeux par rapport aux autres adsorbants.)

En effet, les adsorbant carbonés qui sont utilisés sont pour piéger de nombreux composés organiques (Le Cloirec, 1998) dont les HAP (Eatough, 1999 ; Kavouras *et al.*, 1999 ; Risse *et al.*, 1994) sont à proscrire ici, en raison des très faibles rendements d'extraction obtenus (Eatough, 1999).

Les adsorbants organiques représentent la catégorie d'adsorbant la plus communément utilisée pour le prélèvement de composés semivolatiles tels que les HAP car ils permettent une extraction directe. Dans cette famille d'adsorbants, les plus utilisés pour le piégeage des HAP sont la mousse polyuréthanne (PUF), le Tenax TA, le Tenax GC, et les résines Amberlite XAD-2, XAD-4. **La mousse en polyuréthanne** (Cotham et Bidleman, 1992 ; Kavouras *et al.*, 1999 ; Ligocki et Pankow, 1989 ; Yamasaki *et al.*, 1982) est souvent préférée, car elle génère de faibles pertes de charge, et est donc compatible avec une pompe grand volume. Toutefois, cet adsorbant ne semble pas adapté pour les composés semivolatiles ayant une pression de vapeur saturante supérieure à 0,1 Pascal (HAP plus légers que le

phénanthrène), en raison de sa médiocre efficacité de piégeage (comprise entre 40 et 70%), même dans des conditions de température modérée (20°C) et de faibles volumes prélevés (10 à 100 m^3) (Fernandez *et al.*, 2002 ; Hart *et al.*, 1992 ; McConnel et Bidleman, 1998 ; Peters *et al.*, 2000) et de sa difficulté à conserver les échantillons jusqu'à l'extraction (Chuang *et al.*, 1987). De plus, la mousse en PUF a le désavantage d'être difficiles à nettoyer, ce qui altère la qualité des blancs.

Le Tenax TA, GC de par leurs propriétés hydrophobes et sa haute stabilité à température élevée (300°C) ont été utilisés pour piéger les composés organiques semivolatiles et les quantifier après désorption thermique (Granier et Chevreuil, 1997 ; Harper, 2000 ; Subramanyam *et al.*, 1994 ; Van Vaeck *et al.*, 1984a). Le principal avantage de cet adsorbant est sa grande résistance thermique, qui permet la désorption thermique. Ce type d'extraction permet de réduire les étapes analytiques de concentration, et d'augmenter la limite de détection (puisque tout l'échantillon est injecté dans l'analyseur). Toutefois, son utilisation est limitée aux atmosphères très diluées, en raison de sa très faible surface spécifique (15 à 35 $m^2.g^{-1}$) (Harper, 2000),

Les résines amberlite XAD (Rohm & Haas) telles que la résine XAD-4 (Fan *et al.*, 1995 ; Gundel *et al.*, 1995b ; Loiselle, 1991 ; Schauer et al, 1999), ou XAD-2 (Kaup et Umlauf, 1992) sont de plus en plus utilisées pour piéger les HAP gazeux. Les principaux avantages de ces adsorbants sont :

- Un piégeage efficace des HAP, même pour les plus volatiles (naphtalène, acénaphtène, fluorène) (80-100%) (Chuang *et al.*, 1987 ; Loiselle *et al.*, 1991 ; Peters *et al.*, 2000 ; Wong *et al.*, 1991),
- Une efficacité d'extraction satisfaisante (90-100%) (Peters *et al.*, 2000), pour l'ensemble des HAP (Loiselle *et al.*, 1991).

Par contre, de nombreux nettoyages sont nécessaires avant leur utilisation (Cf. chapitre VI.2.2.).

II.2. LES METHODES DE PRELEVEMENT SIMULTANE DES HAP EN PHASES GAZEUSE ET PARTICULAIRE

II.2.1. Le Préleveur conventionnel : Le préleveur grand volume (High-Volume Air Sampler, HVS)

La grande majorité des prélèvements simultanés de HAP en phases gazeuse et particulaire sont réalisés avec des préleveurs grand volume dits aussi préleveurs haut-débit (angl. High-vol) (Peltonen et Kuljukka, 1995 ; Turpin *et al.*, 2000). Ce type de préleveur est la référence pour le prélèvement simultané des HAP gazeux et particulaire en Europe et aux Etats-Unis (Commission européenne, 2001 ; US EPA, 1999).

- **Description et fonctionnement**

Le dispositif est constitué d'un filtre (GFF, QFF, TMF, ou filtre en fibres de verre téflonnés PTFE) suivi d'un adsorbant solide (PUF, Tenax, ou PUF + XAD-2). L'air est aspiré à l'aide d'une pompe et passe au travers d'un filtre où les particules restent piégées. La cartouche d'adsorbant solide placée en aval du filtre piège les composés gazeux (figure II.3.).

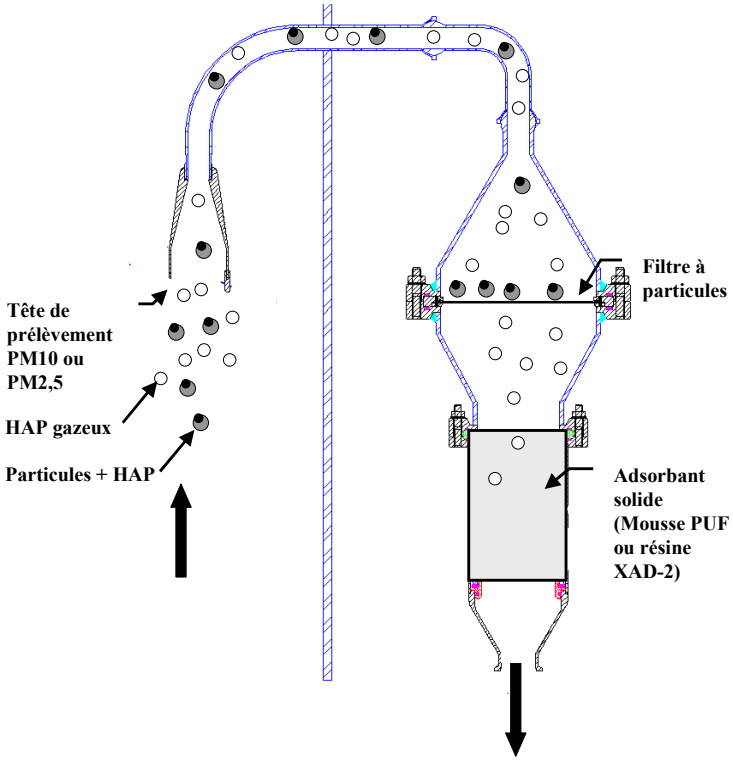


Figure II.3. Schéma d'un préleveur grand volume.

Le grand débit de pompage (30 à 40 $m^3.h^{-1}$, malgré les pertes de charge créées par le filtre et l'adsorbant solide) permet de piéger des quantités détectables de HAP en un minimum de temps (quelques heures en milieu urbain). Cet échantillonnage sur des temps courts permet d'étudier les variations de concentration de ces composés sur un cycle journalier. Ainsi, en prenant une concentration de particules de l'ordre de 50 $\mu g.m^{-3}$ (correspondant à ce que l'on peut rencontrer en milieu urbain), un prélèvement de trois heures permet de récolter six milligrammes de particules, soit 2 mg de matière organique. Cette fraction est suffisante pour quantifier les divers HAP. Cependant, cette méthode peut induire des artefacts qui la rendent inadaptée pour étudier précisément la répartition des composés semivolatiles tels que les HAP, entre les phases gazeuse et particulaire. En effet, deux artefacts essentiels ont été mis en évidence par de nombreux auteurs :

- **Artefact induisant une surestimation de la phase particulaire des HAP et une sous-estimation de la phase gazeuse** : cet artefact est du à l'adsorption de certains HAP gazeux sur le filtre ou sur les particules déposées sur le filtre (Cf. figure II.4.) (Hart et Pankow, 1994 ; Ligocki et Pankow, 1989 ; Turpin *et al.*, 1994). Cet artefact est inévitable puisque lors du passage du flux d'air au travers du filtre, les composés en équilibre entre les phases gazeuse et particulaire entrent en contact avec la surface du filtre qui représente alors un support d'adsorption supplémentaire pour la phase gazeuse. Les composés gazeux vont s'adsorber sur cette nouvelle surface tant que l'équilibre gaz-particule n'est pas atteint. Cet artefact peut ainsi être assimilé à un phénomène de répartition entre les composés gazeux atmosphériques qui constituent la phase gazeuse, et le filtre qui constitue le support solide d'adsorption (Mader et Pankow, 2000, 2001a, 2001b ; McDow, 1999 ; Storey *et al.*, 1995). L'importance de cet artefact va dépendre de la pression de vapeur du composé considéré, de la température, de la présence d'autres espèces en compétition pour les sites d'adsorption, et de la surface spécifique du filtre (Mader et Pankow, 2000). Ce dernier paramètre est proportionnel à la durée de prélèvement, puisque la surface d'adsorption du filtre diminue avec la durée de prélèvement, par saturation progressive de ses sites d'adsorption. Par ailleurs, il a été montré expérimentalement que cet artefact est aussi dépendant de la vitesse du flux d'air (rapport débit de prélèvement/surface du filtre) (McDow et Huntzicker, 1990).
- **Artefact induisant une sous-estimation de la phase particulaire des HAP et une surestimation de la phase gazeuse.** Il a été montré (Eatough, 1999) que lorsque les particules sont piégées sur le filtre, les composés initialement associés à la phase particulaire peuvent se désorber sous l'effet d'une augmentation de température, d'une

diminution de la concentration atmosphérique en HAP gazeux, ou d'une différence de pression entre l'aval et l'amont du filtre (Coutant *et al.*, 1988 ; Eatough, 1999 ; McDow, 1999 ; Zhang et McMurry, 1991). Concernant ce dernier paramètre, on notera que la différence de pression est directement dépendante du débit de prélèvement, de la surface du filtre, et de la concentration de particules. Après volatilisation, les HAP vont être entraînés par le flux d'air et seront piégés par l'adsorbant placé en aval et destiné à piéger la phase gazeuse (Cf. figure II.4.).

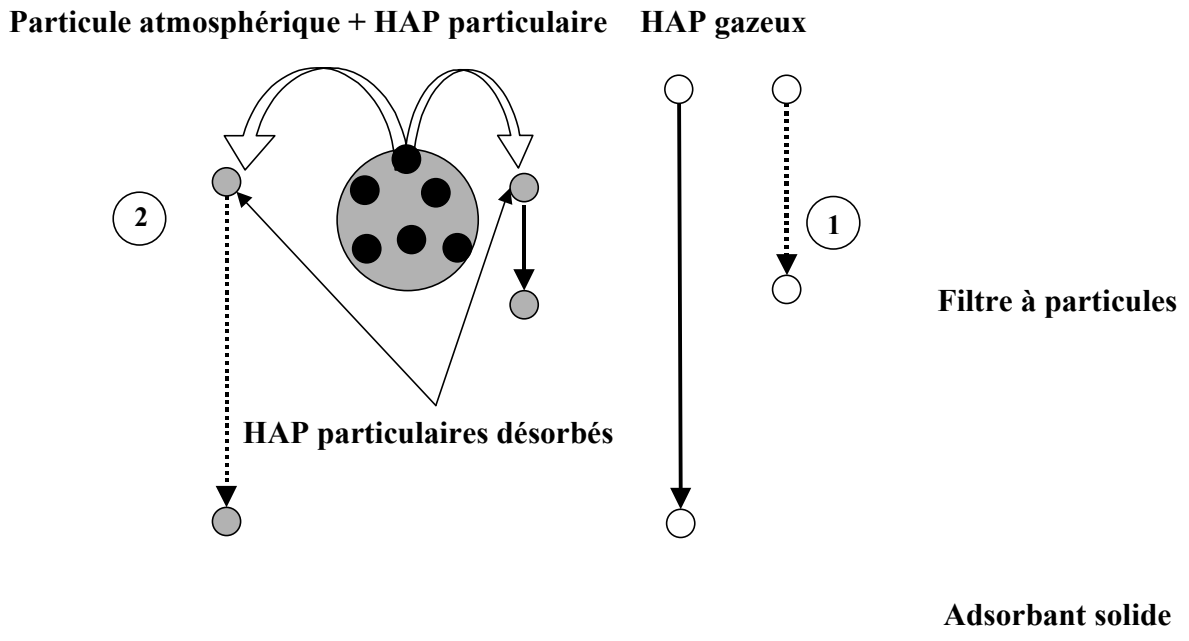


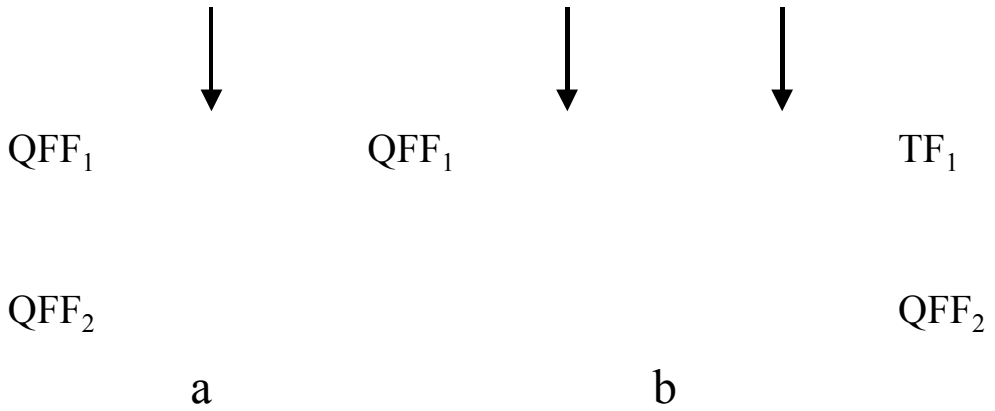
Figure II.4. : Schéma des artefacts de prélèvement induits par un préleveur conventionnel : ① Artefact d'adsorption de composés gazeux et ② Artefact de volatilisation de composés associés à la phase particulaire.

Les composés organiques de masse moléculaire et de volatilité intermédiaire, sont les plus exposés à ces artefacts. Etant présents en quantité significative dans les deux phases, ils vont représenter simultanément les composés particulaires les plus volatilisables et les composés gazeux les plus condensables. En ce qui concerne les HAP, les composés concernés sont essentiellement le phénanthrène, l'anthracène, le pyrène et le fluoranthène, dont les pressions de vapeur saturante à l'état de liquide surfondu sont comprises entre 8.10^{-2} et 6.10^{-3} Pascals (Allen, 1997).

Des contradictions existent entre les différentes études effectuées pour déterminer l'importance relative de ces deux artefacts (Turpin *et al.*, 2000). Ceci tient au fait qu'il est très

difficile d'étudier séparément chacun d'entre eux, puisqu'ils interviennent simultanément et qu'ils dépendent de nombreuses conditions expérimentales. Cependant, l'artefact d'adsorption est généralement considéré comme le plus important dans la plupart des conditions environnementales. Plusieurs auteurs ont tenté de le quantifier lors de prélèvements :

- Le premier protocole expérimental a consisté à placer deux GFF (Ligocki et Pankow, 1989, Cotham et Bidleman, 1992) ou deux QFF en série (Appel *et al.*, 1989) (figure II.5.). Les hypothèses émises par les auteurs sont que toutes les particules sont piégées par le premier filtre, et que le phénomène de volatilisation des HAP particulaires est négligeable. La présence de HAP sur le second filtre ne peut donc provenir que de l'artefact d'adsorption de HAP gazeux. En considérant que les deux filtres ont un comportement équivalent vis à vis de l'artefact d'adsorption, la quantité de HAP extraite du deuxième filtre (QFF_2) est retranchée de la quantité de HAP piégée par le premier filtre (QFF_1) et sert à estimer l'artefact d'adsorption des HAP gazeux sur ce dernier. Toutefois, l'hypothèse selon laquelle la quantité de composés gazeux passant à travers le deuxième filtre QFF_2 est égale à celle passant à travers le premier filtre QFF_1 peut être erroné si des composés particulaires piégés sur le premier filtre se volatilisent pendant le prélèvement, ou si une grande quantité de HAP gazeux s'adsorbe sur le premier filtre,
- Le second protocole expérimental utilise deux dispositifs de prélèvement placés en parallèle : un QFF (QFF_1), et un TF (filtre en Téflon) suivi d'un QFF (TF_1/QFF_2) (McDow et Huntzicker, 1990 ; Hart et Pankow, 1994) (Cf. figure II.5.). L'artefact d'adsorption de composés gazeux sur le premier dispositif (QFF_1) est déterminé à l'aide de la quantité de HAP piégés sur le filtre placé QFF_2 en aval du TF. L'avantage de ce protocole expérimental réside dans les propriétés du filtre Téflon, dont la nature inerte lui permet d'adsorber beaucoup moins de composés gazeux que les QFF. L'exposition du QFF_2 de la paire TF_1/QFF_2 aux concentrations atmosphériques de composés gazeux serait alors comparable à l'exposition du QF_1. L'artefact d'adsorption de composés gazeux serait ainsi mieux évalué.



$\mathbf{Q_{HAPPARTICULAIRE} = QFF_1 - QFF_2}$ $\mathbf{Q_{HAPPARTICULAIRE} = QFF_1 - QFF_2}$

Figure II.5. Méthodes utilisées pour quantifier l'artefact d'adsorption des composés gazeux induit par un préleveur conventionnel (McDow et Huntzicker, 1990 ; Turpin *et al.*, 1994) (QFF : filtre en fibres de quartz, TF : filtre en Téflon).

Même si ces deux astuces permettent d'estimer l'artefact d'adsorption des composés gazeux sur le filtre, on ne sait pas dans quelle mesure elles sont exactes et de toute manière, elles ne résolvent que partiellement les difficultés rencontrées lors des prélèvements simultanés des phases gazeuse et particulaire, puisqu'elles ne tiennent pas compte de l'artefact de volatilisation des HAP particulaires.

Plusieurs techniques alternatives ont été développées, pour le prélèvement simultané des HAP dans les deux phases. On peut citer parmi ces techniques, l'impacteur en cascade, ou encore le précipitateur électrostatique, couplés à un adsorbant solide placé en aval.

II.2.2. Les impacteurs en cascade

- *Description et fonctionnement*

L'impacteur en cascade permet de faire une séparation des particules en fonction de leur diamètre aérodynamique. L'analyse gravimétrique combinée à l'analyse chimique permet d'avoir la répartition des HAP en fonction de la granulométrie des particules, ce qui apporte une information supplémentaire dans l'étude des interactions entre les phases gazeuse et particulaire.

Le principe général utilisé pour séparer les particules de l'air échantillonné est l'effet d'inertie. L'air à échantillonner est aspiré suivant un débit précis et connu à travers des grilles perforées dont chaque orifice est parfaitement calibré. L'air traversant un orifice acquiert une

vitesse connue et vient rencontrer la surface d'impaction placée immédiatement en aval. En fonction de la vitesse de l'air, les particules véhiculées vont alors être séparées en deux catégories : les particules les plus grosses, ayant une quantité de mouvement suffisante, échappent au flux d'air et viennent s'impacter sur la plaque en aval de la fente tandis que les particules plus petites, n'ayant pas une quantité de mouvement suffisante pour échapper au flux, sont entraînées vers l'étage suivant (figure II.6.).

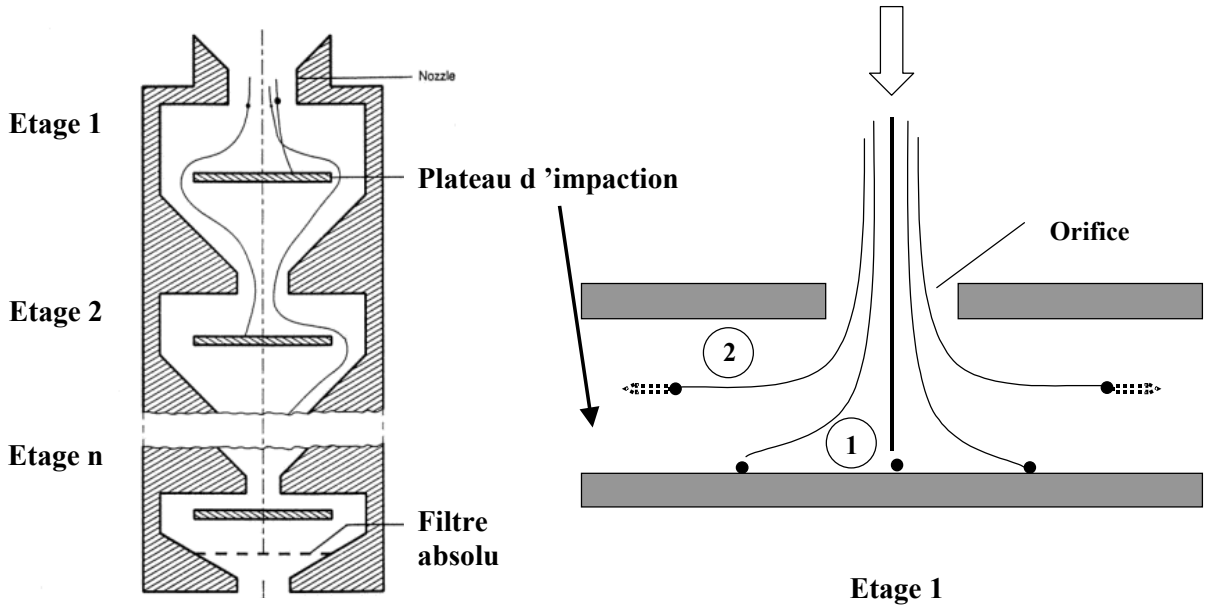


Figure II.6. Schéma de fonctionnement d'un impacteur en cascade.

Chaque étage est caractérisé par une courbe d'efficacité dont la pente est peu prononcée et le diamètre de coupure est défini par la valeur correspondant à 50% d'efficacité.

En plaçant en série des orifices de plus en plus fins (de sorte que pour un débit de prélèvement donné, la vitesse de l'air, et donc la quantité de mouvement des particules augmente), on classe efficacement les particules par ordre de taille décroissant. On retrouvera en fin d'échantillonnage sur chaque plaque, les particules de la gamme de taille correspondant au seuil de coupure de l'orifice immédiatement supérieur. Un filtre placé en aval de l'impacteur (filtre absolu) récupère les particules trop petites pour être piégées par ce dernier. Les temps de prélèvements nécessaires pour obtenir des fractions quantifiables sont compris entre 12 heures et une semaine, selon le nombre d'étages d'impaction utilisés, la matrice considérée et le débit de prélèvement pratiqué. La gamme de particules étudiée par un impacteur traditionnel (Andersen, Sierra) a un diamètre aérodynamique compris entre 0,4 et 30 µm. Les

particules de diamètre inférieur à 0,4 µm étant indistinctement collectées par le filtre placé en aval du dernier étage d'impaction, les particules en mode nucléation (0,08 µm ≤ ∅) ne sont pas séparées d'une partie des particules en mode accumulation (0,08 µm ≤ ∅ ≤ 2,5 µm). Plus récemment, des impacteurs en cascade, capables de séparer du flux d'air des particules de diamètre inférieur à 0,1 µm (jusqu'à 0,03 µm) et de faire la distinction des deux modes, ont été développés. Les plus répandus sont les impacteurs basse pression (**B**erner **L**ow **P**ressure **I**mpactor : BLPI) à 6 ou 9 étages (Hering et al, 1978, Berner et Lutzer, 1980), et les impacteurs à microorifices à 8 ou 10 étages (**M**icro-**O**rifice **I**mpactor **M**icro-**O**rifice **U**niform **D**eposit **I**mpactor : MOI et MOUDI (Marple *et al.*, 1991, MSP corp.). Ces deux impacteurs diffèrent par le principe de séparation et de collecte des plus petites particules :

- Les impacteurs basse pression (Hering ou Berner Low Pressure Impactor) fonctionnent à pression réduite (comprise entre 5 et 40 kPa pour le Berner LPI), permettant aux particules d'être concentrées sur une surface réduite (1 mm de diamètre).
- Les impacteurs à microorifices utilisent un réseau de très petits orifices de diamètres compris entre 50 et 200 µm pour accélérer la vitesse de l'air échantillonné et des particules, sur les 4 derniers étages et minimiser les pertes de charge.

Le nano-MOUDI (13 diamètres de coupure, de 0,010 à 18 µm) permet encore d'abaisser les diamètres de coupure. Dans ce cas, la combinaison des réseaux de micro-orifices et d'une pression réduite est indispensable.

- *Application de ces outils pour la collecte simultanée des HAP en phases gazeuse et particulaire et artefacts induits*

Du fait de l'information supplémentaire apportée par la distribution granulométrique, l'utilisation des impacteurs en cascade est assez répandue pour étudier les HAP particulaires. Certains auteurs ont eu l'idée de les associer à un adsorbant solide placé en aval (PUF, XAD 2) pour collecter simultanément les HAP gazeux. Toutefois, ce type de préleveur peut induire plusieurs artefacts pouvant dénaturer la distribution gaz-particule des HAP. En effet, la configuration identique à celle des préleveurs conventionnels (la phase particulaire est piégée avant la phase gazeuse), et les contraintes techniques imposées pour la séparation en taille des particules peuvent induire les artefacts suivants :

- **Le rebondissement** : le rebondissement d'une particule sur le support d'impaction risque de provoquer le décrochement d'autres particules **(réentraînement)**, **et la redéposition** des particules sur les étages inférieurs. Les particules qui rebondissent et qui sont réentraînées vont être collectées sur les étages de collection destinés aux particules plus petites. Il risque d'en résulter une sous-estimation (si exprimé en µg HAP.g^{-1} de PM) des HAP associés aux petites particules : la grosse particule collectée sur un étage inférieur va augmenter considérablement la masse totale particulaire correspondant à cet étage sans en augmenter proportionnellement la quantité de HAP. Ces artefacts concernent tous les types d'impacteurs. Ils peuvent être réduits en imprégnant les plaques d'impaction d'un produit absorbant l'énergie cinétique du choc de la particule (Vaseline, Apiezon L). Toutefois, l'imprégnation des plaques a une efficacité limitée puisqu'une fois une couche de particules formée sur les étages d'impaction, le rebondissement survient de nouveau. De plus, l'imprégnation des étages de collecte peut provoquer l'absorption de HAP gazeux et donc créer un artefact de surestimation de la phase particulaire. Pour se passer d'absorbant et minimiser le rebondissement des particules, Biswas et Flagan (1988) ont utilisé des cavités comme support d'impaction. Toutefois, l'efficacité de ce dispositif ne fait pas l'unanimité (Tsai et Cheng, 1995). Des améliorations dans la configuration des cavités (conique ou partiellement fermée) et l'utilisation de supports de collection plus efficaces (aluminium < bande Téflon < Nucleopore < GFF) peuvent permettre de piéger très efficacement les particules sans utiliser de produit absorbant (Chang *et al.*, 1999). Enfin, l'ajout d'un humidificateur (70-80% d'humidité relative) à l'entrée de l'impacteur peut aussi permettre de réduire l'artefact de rebondissement (Vasiliou *et al.*, 1999).
- **L'adsorption** de composés gazeux : L'adsorption de HAP gazeux ou de gaz réactifs sur les supports d'impaction et/ou sur les particules (sorption) déjà collectées a peu été étudié, mais est théoriquement inférieur à celui obtenu avec un préleveur grand volume, car les particules sont mieux séparées du flux d'air et sont donc moins exposées aux gaz. L'importance de l'artefact va augmenter avec la diminution de la température, avec la quantité de particules déjà collectées, et dans le cas où des supports absorbants (GFF, type graisse) sont utilisés (Poster *et al.*, 1995).
- **La désorption** : La désorption des composés initialement associés à la phase particulaire concerne l'ensemble des impacteurs, et particulièrement les impacteurs fonctionnant à basses pressions (impacteurs à haut débit, et impacteurs à débit réduit et à pression réduite). L'importance de cet artefact va augmenter avec la diminution de la taille des

particules, car les plus basses pressions concernent les plus bas étages de l'impacteur (Cf. tableau II.3.).

C'est ce dernier artefact qui semble affecter le plus les HAP. Poster *et al.* (1995) ont testé les performances d'un Berner LPI à 5 étages, et ont considéré que cet impacteur était inadapté pour étudier la distribution gaz-particule des HAP plus volatiles que le fluoranthène. En effet, les pertes peuvent atteindre 60% sur les deux derniers étages d'impaction, correspondant aux tailles de particules comprises entre 0,14 et 0,04 µm. Cette observation est d'une grande importance puisqu'une fraction significative des HAP particulaires présents dans l'atmosphère et à l'émission est associée aux particules de diamètre compris entre 0,04 et 0,2 µm (Allen *et al*., 1996, 1998 ; Alves *et al*., 2000 ; Collin, 2000 ; Venkataraman et Friedlander, 1994). Les impacteurs haut débit (High-volume Andersen à 5 étages) semblent augmenter l'importance de cet artefact, puisque les concentrations de HAP particulaires mesurées avec ce type d'impacteurs ont représenté seulement 60% des concentrations de HAP particulaires obtenues avec un Berner LPI à 5 étages (Schnelle *et al.*, 1995). Ces résultats sont confirmés par différentes études comparatives d'impacteurs en cascade et de préleveurs conventionnels (Kaupp et Umlauf, 1992 ; Offenberg et Baker, 1999 ; Van Vaeck et al, 1984a) qui ont obtenu une fraction particulaire supérieure avec le préleveur conventionnel pour les composés de volatilité intermédiaire (fluoranthène, pyrène). Cette différence a été systématiquement attribuée à un artefact de volatilisation des HAP particulaires plus important dans le cas de l'impacteur. Toutefois, cette conclusion est à prendre avec précaution puisque l'élément de comparaison (préleveur conventionnel) n'est pas exempt d'artefacts (Ligocki et Pankow, 1989 ; McDow et Huntzicker 1990) et que la différence obtenue peut provenir d'un artefact d'adsorption de la phase gazeuse plus important sur le filtre du préleveur conventionnel (Cf. chapitre II.2.1.).

A partir des résultats expérimentaux obtenus par Poster *et al.* (1995) sur le Berner LPI et des données sur les gradients de pression à l'intérieur des autres impacteurs couramment utilisés (tableau II.3.), nous pouvons prévoir que les pertes par volatilisation crées par les différents impacteurs, sont dans l'ordre croissant : MOUDI > Berner > Hering, et que ces pertes concernent principalement les derniers étages.

Tableau II.3. Valeurs estimées du rapport de P/Po (pression étage/pression atmosphérique) en fonction du diamètre de coupure pour 3 types d'impacteurs couramment utilisés (Zhang et Mc Murry, 1991).

Etage	Diamètre de coupure (µm)	P/P_0 MOUDI	P/P_0 BERNER LPI	P/P_0 HERING LPI
1	1	0,97	0,99	0,99
2	0,50	0,94	0,95	0,97
3	0,25	0,91	0,81	0,19
4	0,12	0,85	0,51	0,14
5	0,06	0,69	0,32	0,07

En tenant compte de ces considérations, il est surprenant de constater que l'impacteur basse pression de type Berner a été largement préféré au MOUDI pour étudier les distributions des HAP particulaires, ainsi que pour étudier la répartition gaz-particule des HAP (tableau II.4.). Une explication serait que le débit d'utilisation du MOUDI impose de trop longs temps de prélèvement (30 $L.min^{-1}$ pour le MOUDI contre 80 $L.min^{-1}$ pour le Berner LPI).

Tableau II.4. Récapitulatif des principales études réalisées sur les HAP atmosphériques avec un impacteur en cascade.

IMPACTEUR	Nombre d'étages	Débit de prélèvement ($L.min^{-1}$)	Gamme de particules (µm)	Support de collecte des particules	Référence
Andersen High-volume cascade impactor	4 + 1 GFF	570	1,1-7	GFF perforés + 1 GFF	21
Andersen Impactor	8 + 1 GFF	28,8	0,43-10	Aluminium enduit de vaseline	23
HVS-Sierra-Andersen SA 235	5 + 1 QFF	1113	0,49-10	QFF	3, 16
MOUDI	10 + 1 TMF	30	0,06-10	Aluminium + membrane Téflon ou graisse de silicone	4,12
MOUDI	8 + 1 F	30	0,18-10	Aluminium + graisse de silicone	19, 20, 24
MOI	9 + 1 QFF	30	0,08-18	Aluminium + membranes Téflon enduites de dibutyl phtalate	1, 2
BLPI + PUF	5 + 1 GFF	80	***0,04-21***	Aluminium	15
BLPI	5 + 1 GFF	80	0,04-21	Aluminium + GFF	16, 17, 18
BLPI + PUF	5 + 1 GFF	139	0,15-38		
BLPI +XAD-2	5 + 1 GFF	150	0,15-3	Aluminium + GFF	14
BLPI + XAD-2	4 + 1 GFF	33,3	***0,32-26***		
				Aluminium + GFF	6
BLPI	5 + 1 GFF	150	0,15-12,2	Aluminium, enduit d'Apiezon L pour le 1er étage + GFF	8
BLPI	8 + 1 GFF	30	0,0625-16		
BLPI	10 + 1 GFF	25,2	0.034-16	Aluminium (PM < 0.15) + GFF (PM < 0.04)	7
				Aluminium + GFF	10, 11, 17
				Aluminium enduit de graisse	9, 18
Hering LPI	8 + 1 GFF	_	0,05-4	Vaseline	13, 22
Microslot Impactor (une seule fente comparé au MOUDI)	5 + 1 TIGF	36	0,1-3,5	Aluminium + GFF	5

D'après (1) Allen et al., 1996, (2) Allen et al.,1998, (3) Alves et al., 2000, (4) Durbin et al., 1999 (5) Hering et al. 1997b (6) Kaupp & Umlauf, 1992 (7) Kaupp et McLachlan 1999a (8) Kaupp et McLachlan, 2000 (9) Kerminen et al., 1997 (10) Kiss et al., 1997, (11) Kiss et al., 1998 (12) Marple et al., 1991 (13) Marr et al., 1999 (14) Offenberg & Baker, 1999 (15) Poster et al., 1995) (16) Schnelle et al., 1995 (17) Schnelle-Kreis et al., 2001 (18) Schönberger et al., 2001 (19) Sheu et al., 1997 (20) Tsai et al., 2001 (21) Van Vaek et al., 1984a (22) Venkataraman et Friedlander, 1994 (23) Venkataraman et al., 1999 (24) Yang et al., 1999.

Compte tenu de l'ensemble des artefacts présentés précédemment, le prélèvement des HAP simultanément en phases gazeuse et particulaire à l'aide d'un impacteur couplé à un adsorbant solide ne remplit pas les conditions nécessaires pour étudier expérimentalement la partition des HAP. Des améliorations doivent encore être apportées, afin de réduire l'artefact de volatilisation qui peut être considérable avec ce type de préleveur.

II.2.3. Les précipitateurs électrostatiques (ESP)

- *Description et fonctionnement*

Les précipitateurs électrostatiques sont généralement utilisés pour la filtration et l'épuration d'effluents gazeux (usine d'incinération), mais leur principe de fonctionnement peut être adapté à l'échantillonnage atmosphérique (Kaupp et Umlauf, 1992). Un précipitateur électrostatique est composé d'un tube cylindrique chargé électriquement par lequel passe l'air à échantillonner (figure II.7.).

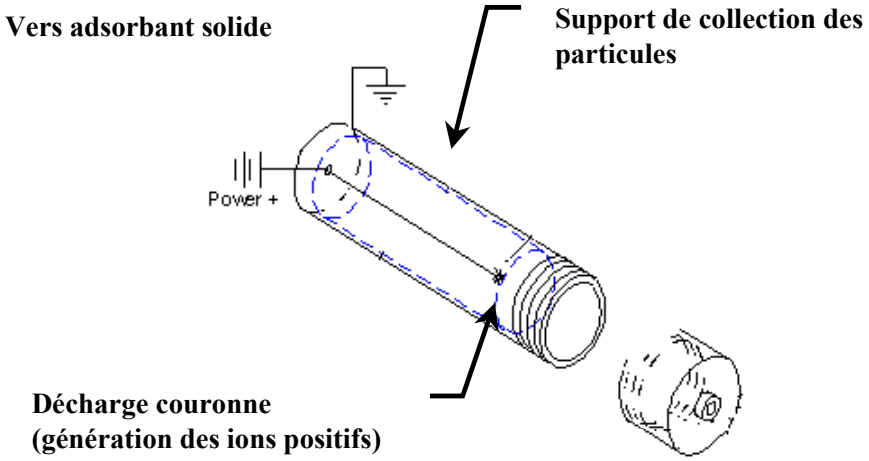


Figure II.7. Schéma d'un précipitateur électrostatique. D'après Volckens (2002).

Les particules sont séparées des gaz après avoir été ionisées positivement par décharge couronne et attirées vers les parois du tube, lesquelles sont chargées négativement grâce au passage d'un courant électrique. Les gaz sont classiquement piégés en aval du tube par un adsorbant solide.

- *Application de cette méthode à la collecte simultanée des HAP en phases gazeuse et particulaire*

L'utilisation d'un champ électrique pour séparer les phases gazeuse et particulaire permet d'éviter les artefacts d'adsorption et de désorption généralement rencontrés avec les autres préleveurs. En effet, la surface spécifique que représente le support de collecte des particules est réduite comparée aux filtres à particules, réduisant ainsi l'artefact d'adsorption de composés gazeux. De plus, les particules piégées ne sont pas exposées directement au flux de prélèvement, réduisant ainsi l'artefact de désorption. Enfin, aucune perte de charge n'est crée par ce type de collecteur.

Toutefois, ce type de préleveur induit un artefact de dégradation chimique des HAP gazeux et particulaires, par réaction avec l'ozone produit par le champ électrique, et présent à des teneurs largement supérieures à celles observées en atmosphères polluées (300-400 $\mu g.m^{-3}$) (Kaupp et Umlauf, 1992).

Lors d'une étude comparative avec un préleveur conventionnel et un précipitateur électrostatique couplé à un adsorbant solide, Kaupp et Umlauf (1992) ont ainsi obtenu des quantités de HAP systématiquement réduites dans le cas du précipitateur électrostatique.

Cette méthode n'a cependant pas été abandonnée, et a été améliorée récemment afin de réduire la formation d'ozone (modification du système de décharge couronne) (Volkens, 2002) et fait actuellement l'objet de tests. Mais les débits utilisés (4 $L.min^{-1}$) constituent une limite à son application aux prélèvements atmosphériques.

L'étude des différentes méthodes de prélèvement simultané des HAP (et plus généralement des composés organiques semivolatiles) utilisées ces dernières années nous amène à considérer la plupart de ces préleveurs comme inadaptés, si l'on veut étudier précisément le phénomène de partition gaz-particule, principalement en raison des artefacts de désorption des HAP particulaires et d'adsorption des HAP gazeux. Devant la nécessité d'étudier plus précisément le phénomène de partition des HAP dans les deux phases atmosphériques, une autre technique d'échantillonnage a été développée plus récemment, appelée le tube denuder à diffusion.

II.2.4. Le tube Denuder

- *Description et fonctionnement*

Le tube denuder désigne la partie du préleveur destinée à piéger la phase gazeuse. Il est utilisé conjointement avec un filtre, et un adsorbant solide, tous deux placés en aval du tube denuder et destinés à piéger la phase particulaire. Le principe de séparation des HAP gazeux et particulaires est basé sur la différence de vitesse de diffusion entre les molécules de gaz et les particules. Le coefficient de diffusion d'une molécule de gaz est en effet approximativement 1000 fois plus grand que celui d'une particule. Ainsi, dans des conditions de flux laminaire (Nombre de Reynolds inférieur à 2100) le tube denuder permet de piéger quantitativement la phase gazeuse d'une espèce donnée sur ses parois enduites d'adsorbant sans piéger la phase particulaire (Cf. figure II.8.).

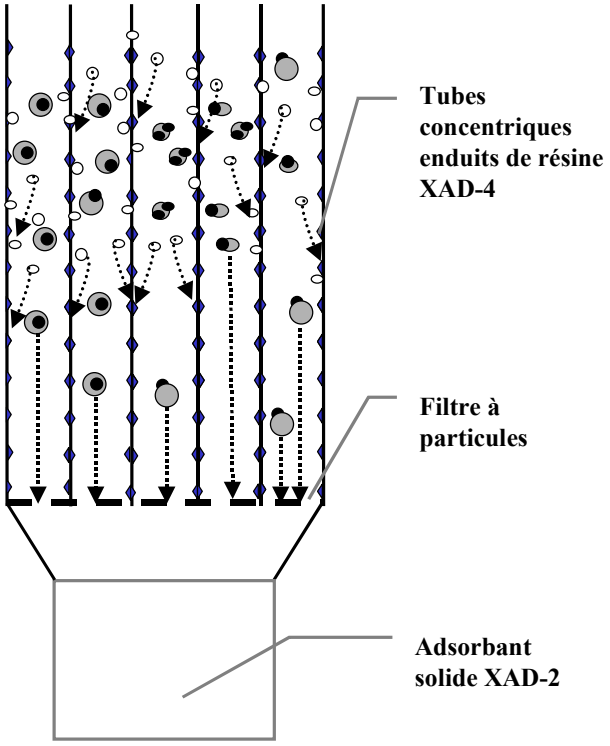


Figure II.8. Schéma de fonctionnement d'un tube denuder. Les courbes en pointillés indiquent la diffusion des molécules gazeuses, tandis que les droites verticales en pointillés indiquent la transmission des particules au travers du tube.

Pendant leur séjour dans le tube, les molécules de gaz diffusent perpendiculairement au flux d'air, et se dirigent vers les parois. Ces dernières, préalablement enduites d'un adsorbant adapté aux composés étudiés, piègent les molécules entrant en contact avec elles. Les particules, dont la diffusion est lente, n'atteignent pas les parois du tube et sont ensuite

piégées sur un filtre placé en aval du tube (Cf. figure II.8.). Les molécules volatilisées à partir des particules piégées sur le filtre sont récupérées par une cartouche d'adsorbant solide. La fraction particulaire d'un composé est donc constituée par la somme des HAP extraits du filtre et de l'adsorbant solide, tandis que sa fraction gazeuse est donnée par la quantité de composé extraits des parois du tube denuder.

Le principe du denuder a été décliné en plusieurs configurations géométriques, pour le piégeage de nombreuses espèces semivolatiles (Cf. figure II.9.) : en plaques parallèles rectangulaires (a) (Eatough, 1999 ; Kavouras *et al.,* 1999), en tubes cylindriques type nid d'abeilles (b) (Coutant *et al.,* 1988 ; Mader *et al.*, 2001), ou encore en tubes annulaires (c) (Gundel *et al.,* 1995b ; Peters *et al.*, 2000).

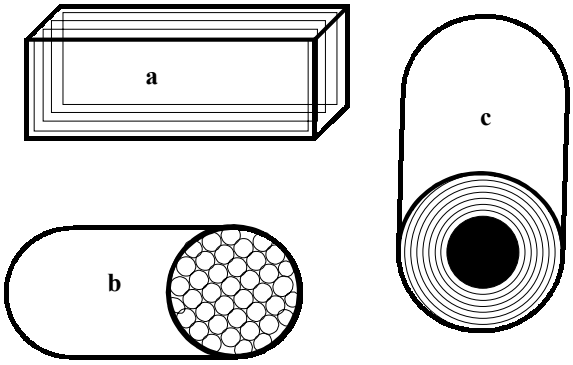


Figure II.9. Configuration possible des tubes denuder.

De ces trois configurations, les configurations annulaires et en nid d'abeille permettent d'avoir des dispositifs plus compacts. Pour les HAP, la configuration annulaire a été préférée, car elle permet de travailler à des débits plus élevés. Le tube denuder annulaire dans sa forme la plus simple est composé de deux tubes concentriques, formant un espace annulaire de 1 à 2 mm d'épaisseur par lequel passe l'air à échantillonner. L'augmentation du nombre d'espaces annulaires permet d'augmenter la surface totale d'exposition du piège. Cette modification permet d'adapter la technique aux contraintes imposées par le prélèvement d'échantillons atmosphériques (débits de prélèvement et capacité de piégeage plus élevés). Ainsi pour les prélèvements atmosphériques, des versions de tube denuder formées de 9 tubes et fonctionnant à 1 $m^3.h^{-1}$ sont disponibles (Gundel et Lane, 1999). Avant chaque prélèvement, le tube denuder est enduit de résine amberlite XAD-4 finement broyée (de la taille du µm). Celle-ci peut être appliquée directement sur les parois des tubes, préalablement dépolis, sans ajout d'adhésif.

- *Artefacts éliminés par cette méthode*

Le denuder est une alternative au préleveur grand volume. De par sa configuration, ce système permet de s'affranchir des artefacts mis en évidence sur le préleveur grand volume. En effet, contrairement au préleveur conventionnel, la phase gazeuse est piégée en premier, ce qui permet d'éviter l'artefact d'adsorption de la phase gazeuse sur le filtre à particules pendant le prélèvement. Comme expliqué précédemment, l'artefact de désorption est résolu en plaçant un adsorbant solide en aval du filtre, destiné à récupérer les HAP particulaires qui se seraient désorbés.

- *Nécessité d'une validation expérimentale de la méthode*

Les tubes denuder permettent théoriquement de déterminer précisément le rapport phase gazeuse/phase particulaire d'un composé atmosphérique. Le tube denuder idéal va piéger la phase gazeuse avec un rendement de 100% tandis qu'il va transmettre la phase particulaire avec un rendement de 100%. Plusieurs paramètres sont toutefois susceptibles de réduire ces rendements. Pour la phase particulaire, on peut envisager :

- Les pertes par déposition, qui peuvent être minimisées en plaçant le denuder verticalement pendant les prélèvements,
- Les pertes par impaction, qui ont lieu sur les arêtes des tubes et sur le tube central plein en entrée du tube. Ces pertes sont minimisées en optimisant la géométrie de l'entrée du tube denuder et en assurant un flux laminaire,
- Les pertes par diffusion, car si le temps de séjour des particules au sein du tube denuder est supérieur au temps nécessaire à leur diffusion vers les parois, des pertes de particules peuvent survenir. Compte tenu du phénomène mis en jeu, les pertes seront inversement proportionnelles à la taille des particules, et pourront dépendre de la géométrie du tube denuder (longueur, espace annulaire),
- Les pertes par effet électrostatique qui sont dues aux champs électrostatiques générés par les parois des tubes et qui agissent comme un aimant sur les particules chargées. Contrairement aux pertes par diffusion, ces pertes dépendent du matériau utilisé pour les tubes, de l'adsorbant utilisé, ainsi que des conditions atmosphériques (humidité). Des adsorbants réactifs tels que NaCl, ou l'acide citrique ont été utilisés (Ye *et al.*,1991) et ont pour effet de diminuer les pertes de particules, par rapport à un tube non enduit. Pour notre application, l'utilisation de résine XAD-4 broyée est susceptible d'augmenter les pertes par effet électrostatique (Gundel *et al.*, 1995b). L'augmentation des forces

électrostatiques après broyage de la résine est mise en évidence par l'attraction naturelle résine-parois du tube,

- Les pertes par désorption de HAP particulaires peuvent être induites au sein du tube denuder par le piégeage de la phase gazeuse. Le déséquilibre crée par l'élimination rapide de la phase gazeuse peut provoquer la désorption de HAP particulaires pour tenter de rétablir l'équilibre gaz-particule. Si le temps de séjour des particules dans le tube denuder est de l'ordre des cinétiques de désorption, des pertes peuvent avoir lieu. Actuellement, plusieurs modèles sont disponibles pour évaluer les pertes par désorption des HAP particulaires (Kamens et Coe, 1995 ; Rounds *et al.*, 1993 ; Rounds et Pankow, 1990 ; Strommen et Kamens, 1997, 1999 ; Turpin *et al.*, 2000), mais les conclusions étant assez contradictoires, leur application reste limitée.

Ainsi, les principaux paramètres susceptibles d'influer sur le rendement de transmission de la phase particulaire sont la taille des particules, le débit de prélèvement et l'électricité statique générée par l'XAD-4.

Pour appréhender tous les paramètres susceptibles de réduire le rendement de piégeage de la phase gazeuse, il est nécessaire d'aborder certains éléments théoriques.
L'efficacité de piégeage de la phase gazeuse peut s'exprimer par la relation suivante :

$$E = \left(\frac{Ce - Cs}{Ce} \right) \times 100, \qquad \text{(II.1)}$$

Où *Ce* et *Cs* sont respectivement la concentration de composé gazeux dans le flux gazeux à l'entrée et à la sortie du tube denuder.
Pour calculer l'efficacité de piégeage d'une espèce gazeuse donnée sur un tube denuder annulaire (formé de deux tubes), Possanzini *et al.* (1983) et Winiwarter (1989) ont adapté l'équation théorique développée par Gormley et Kennedy (1949) pour un tube denuder cylindrique. La principale différence avec le tube cylindrique est qu'un paramètre supplémentaire agit sur l'efficacité de piégeage, la largeur de l'espace annulaire :

$$\frac{C_s}{C_e} = B_0(k) \times e^{\left(-\beta_o{}^2(k).x\right)} + B_1(k) \times e^{\left(-\beta_1{}^2(k).x\right)} + B_2(k) \times e^{\left(-\beta_2{}^2(k).x\right)} + B_3(k) \times e^{\left(-\beta_3{}^2(k).x\right)} + \ldots \qquad \text{(II.2)}$$

Avec $k = d_i/d_e$, où d_i est le diamètre du tube intérieur et d_e est le diamètre du tube extérieur (Cf. figure II.10.),

$$\text{et } x = \pi \times L \times D \times \left(\frac{d_e + d_i}{2 \times (d_e - d_i) \times F} \right) \qquad \text{(II.3)}$$

Où L est la longueur du tube en cm, D est le coefficient de diffusion du gaz étudié en $cm^2.s^{-1}$, à pression et température fixées, et où F est le flux gazeux en $cm^3.s^{-1}$.
$B_0, B_1, B_2, B_3 \ldots$, sont des fonctions de k uniquement.

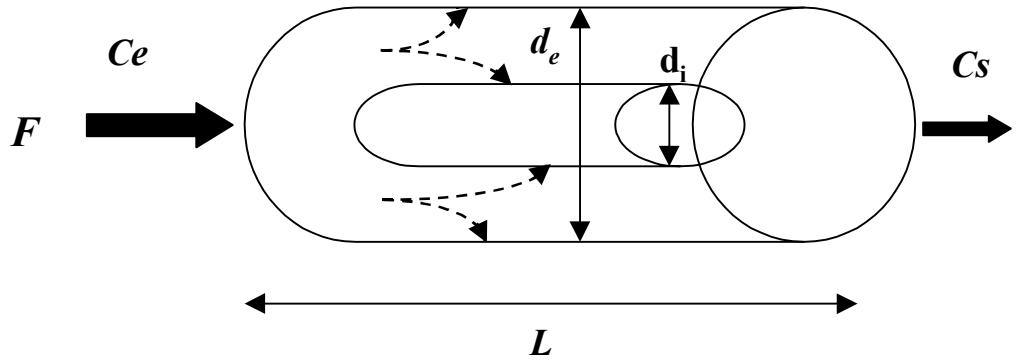


Figure II.10. Principaux paramètres géométriques d'un tube denuder (F, L, d_e et d_i) influant sur l'efficacité de piégeage de la phase gazeuse selon la théorie (Possanzini *et al.*, 1983 ; Winiwarter, 1989) (F : débit ; C_e et C_s sont respectivement les concentrations en phase gaz à l'entrée et à la sortie du tube ; d_i est le diamètre externe du tube intérieur et d_e est le diamètre interne du tube extérieur ; L est la longueur du tube).

Dans la plupart des applications, l'équation (II.2.) peut être simplifiée en ne conservant que le premier terme. En effet, pour x supérieur à 0,05, c'est à dire pour un rapport C_s/C_e égal ou inférieur à 0,5, tous les autres termes contribuent pour moins de 1% au résultat final (Winiwarter, 1989) car les valeurs de B_1, B_n sont négligeables par rapport à la valeur de B_0.
Ainsi, l'équation (II.2.) devient :

$$\frac{Cs}{Ce} = B_0(k) \times e^{\left(-\beta_o^2(k).x\right)} \qquad \text{(II.4)}$$

Le flux gazeux est limité par la nécessité de conserver un flux laminaire, c'est à dire que un nombre de Reynolds inférieur à 2100 :

$$Re = \frac{4 \times F}{(\gamma \times \pi \times (d_e + d_i))}, \qquad \text{(II.5)}$$

(Winiwarter, 1989) où γ est la viscosité cinématique de l'air, en $cm^2.s^{-1}$.

Ces équations théoriques sont généralement utilisées pour dimensionner les tubes denuder annulaires. Ils prévoient que les rendements de piégeage d'un tube denuder annulaire dépendent du débit de prélèvement et du coefficient de diffusion du composé. Mais dans le cas de l'application de cette méthode aux HAP, d'autres paramètres sont à prendre en compte. En effet, la théorie se base sur plusieurs hypothèses qui ne sont pas validées dans le cas du piégeage de composés organiques semivolatiles. Ces hypothèses sont les suivantes :

1) *Les molécules sont irréversiblement piégées par l'adsorbant :* cette hypothèse est valable pour des couples gaz-adsorbant mettant en jeu des liaisons chimiques (Possanzini *et al.*, 1983, Winiwarter, 1989). Elle n'est plus valable si les réactions d'adsorption entre la molécule gazeuse et l'adsorbant ne mettent en jeu que des interactions de type physisorption comme dans le cas du piégeage des HAP par des adsorbants organiques (Fan *et al.*, 1996). En effet, le phénomène d'adsorption physique impose un équilibre réversible entre la phase adsorbée et la phase gazeuse.

2) *La probabilité pour une molécule gazeuse d'être adsorbée, quand elle touche la paroi enduite d'adsorbant est de 100%* (sticking coefficient = 1) : Coutant et ses collaborateurs (1989, 1992) ont estimé que le sticking coefficient (γ) pour les HAP de 3-4 cycles adsorbés par un tube denuder enduit de graisse de silicone était compris entre 2.10^{-4} et 5.10^{-4}. Bien que ces valeurs ne soient pas directement applicables au cas d'un tube denuder enduit de XAD-4 (γ dépend de l'adsorbant utilisé), ces résultats suggèrent que le sticking coefficient est largement inférieur à 1.

3) *La capacité de l'adsorbant est infinie :* certains paramètres sont susceptibles de réduire considérablement la capacité de l'adsorbant, et peuvent donc réfuter cette dernière hypothèse. Parmi ces paramètres, on peut distinguer la concentration en HAP gazeux, l'humidité relative, la température, et la matrice environnementale. Les concentrations en HAP gazeux peuvent constituer une première limite si ces concentrations sont suffisantes

pour saturer le piège. L'humidité, de la même façon que la matrice environnementale, peut réduire la capacité d'adsorption par effet de compétition avec les HAP pour les sites d'adsorption de l'XAD-4. La température va agir sur l'équilibre des HAP entre les phases adsorbée (résine XAD-4) et gazeuse. Le phénomène d'adsorption étant réversible et exothermique, la fraction de HAP adsorbés va diminuer avec la température. Ce phénomène de distribution gaz-XAD-4 peut provoquer la migration axiale des molécules temporairement piégées le long du tube denuder pendant le prélèvement qui va donc augmenter avec la température.

La méthode de prélèvement des HAP par tube denuder annulaire a fait l'objet de quelques tests expérimentaux (Gundel et Lane, 1999). Toutefois, les données obtenues quant au piégeage de la phase gazeuse et à la transmission de la phase particulaire sont assez parcellaires. L'utilisation du tube denuder pour le piégeage des HAP atmosphériques ou à l'émission nécessite donc obligatoirement une étape de validation expérimentale plus complète. Elle doit inclure :

- La détermination des rendements de piégeage de la phase gazeuse, en fonction des paramètres température, humidité relative, concentration en HAP, matrice, débit et durée de prélèvement,
- La détermination des rendements de transmission de la phase particulaire en fonction des paramètres débit de prélèvement et taille des particules, en présence de résine XAD-4 sur les parois du tube.

III. LES METHODES D'ANALYSE DES HAP

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

1) Ils sont présents à l'état de traces,
2) Ils sont inclus dans une matrice atmosphérique complexe, susceptible de gêner leur séparation et leur identification ultérieure.

La quantification des HAP atmosphériques nécessite donc des méthodes d'analyse particulièrement sensibles et sélectives. Le chapitre qui suit décrit les différentes étapes nécessaires à la quantification des HAP issus d'échantillons atmosphériques, de la préparation de l'échantillon à son analyse proprement dite.

III.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS : LES ETAPES NECESSAIRES

Les échantillons atmosphériques sont généralement prélevés sur un adsorbant pour les composés gazeux et sur un filtre, pour les composés en phase particulaire. Plusieurs étapes peuvent être nécessaires avant l'analyse proprement dite (figure III.1.) : l'extraction, la filtration, la purification et la concentration de l'échantillon. Le but de l'ensemble de ces étapes est de disposer d'un échantillon concentré en HAP, isolé le plus possible de sa matrice environnementale. De plus, pour être satisfaisante, la procédure d'analyse doit minimiser ou au moins contrôler les pertes induites par les différentes étapes.

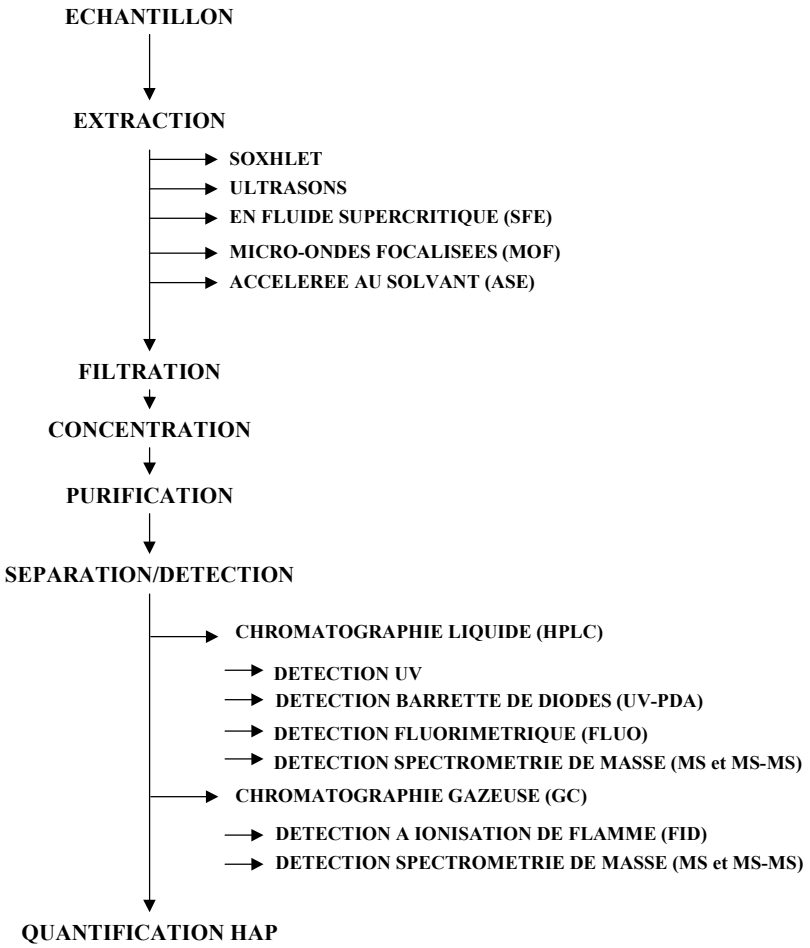


Figure III.1. Principales étapes nécessaires pour l'analyse des HAP. Pour chacune d'elles sont présentés les outils les plus fréquemment utilisés.

III.1.1. Extraction

L'extraction permet d'isoler les composés à étudier de la matrice de prélèvement (filtre ou adsorbant) et de les transférer dans un solvant approprié à la technique d'analyse. L'étape d'extraction est considérée comme l'étape la plus délicate lors de la préparation de l'échantillon. En effet, il faut extraire le composé le plus efficacement possible tout en minimisant la coextraction de composés potentiellement interférents. La sélection du (ou des) solvant utilisé est effectuée en fonction des propriétés physico-chimiques des composés à extraire. Elle constitue un point capital pour améliorer le rendement et la sélectivité de l'extraction (Gundel *et al.*, 1995a). Deux techniques sont classiquement utilisées : l'extraction aux ultrasons et l'extraction par Soxhlet. Plusieurs techniques alternatives ont été développées afin de réduire la quantité de solvant utilisé, d'optimiser les temps d'extraction, et d'améliorer la reproductibilité de la méthode. Parmi elles, on citera l'extraction en fluide supercritique (SFE, Hawthorne *et al.*, 2001), l'extraction assistée par micro-ondes focalisées (MOF) (Benner, 1998 ; Budzinszki *et al.*, 1995 ; Letellier *et al.*, 1998 ; Pineiro-Iglesias *et al.*, 2000),

ou encore l'extraction accélérée au solvant (ASE, Collin, 2000 ; Schantz *et al.*, 1997)). La désorption thermique est plus spécifique à l'analyse (GC-MS) et à l'adsorbant utilisé (Tenax TA) (Brussol, 1999 ; Liang et Pankow, 1996 ; Rounds et Pankow, 1993 ; Storey *et al.*, 1995).

III.1.1.1. L'extraction au Soxhlet

L'extraction au Soxhlet, considérée comme la méthode de référence, permet de réaliser des extractions continues solide-liquide à l'aide de cycles de vaporisation-condensation du solvant (figure III.2.). Généralement des solvants non ou faiblement polaires tels que le dichlorométhane, le cyclohexane ou un mélange de solvants de polarités différentes (hexane-acétone par exemple) sont utilisés. Cette technique est couramment pratiquée pour l'extraction des HAP particulaires piégés sur filtres (Dachs et Eisenreich, 2000 ; Jang *et al.*, 1997 ; Peters *et al.*, 2000) et des HAP gazeux piégées sur cartouche de PUF (Dachs et Eisenreich, 2000 ; Fernandez *et al.*, 2002 ; Kavouras *et al.*, 1999 ; Peters *et al.*, 2000 ; Smith *et al.*, 2001) ou sur de la résine XAD-2 (Buehler *et al.*, 2001 ; Chuang *et al.*, 1991 ; Cortes *et al.*, 2000). Cette méthode présente l'avantage d'être simple d'utilisation et efficace. Toutefois, une extraction nécessite généralement une grande quantité de solvant (100 à 250 ml) et l'extraction des HAP dure entre 6 et 24 heures. De plus, selon le solvant utilisé, des pertes par évaporation des HAP les plus légers peuvent survenir (Shimmo *et al.*, 2002).

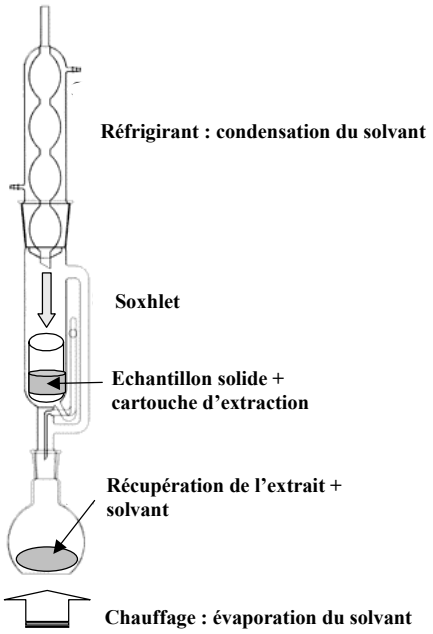


Figure III.2. Système d'extraction au Soxhlet

III.1.1.2. L'extraction aux ultrasons

L'extraction aux ultrasons a été appliqué par de nombreux auteurs pour l'extraction des HAP particulaires piégés sur un filtre (Fernandez *et al.*, 2002 ; Gundel *et al.,* 1995a, 1995b ; Mader et Pankow, 2000 ; Marr *et al.*, 1999 ; Menichini *et al.*, 1999) et pour l'extraction des HAP gazeux piégés sur de la résine XAD-2 (Gundel *et al.*, 1995a, Loiselle *et al.*, 1991) et XAD-4 (Gundel et Lane, 1999 ; Kamens *et al.*, 1999 ; Peters *et al.*, 2000). Elle est effectuée à température ambiante, ce qui permet de minimiser les pertes par évaporation. Les solvants organiques utilisés sont les mêmes que dans le cas du Soxhlet : acétone, acétonitrile, cyclohexane, hexane, dichlorométhane, benzène-méthanol, méthanol. Néanmoins, le choix du solvant approprié dépend de la matrice (Sun *et al.*, 1998). Pour l'extraction des HAP adsorbés sur des particules urbaines, il semble que le dichlorométhane soit le plus approprié (Chatot *et al.*, 1971). L'extraction aux ultrasons est couramment utilisée en raison de sa rapidité (30-60 minutes) et de son efficacité d'extraction comparable, voire supérieure à l'extraction au Soxhlet (Chatot *et al.*, 1971 ; Sun *et al.*, 1998). Un avantage supplémentaire de cette technique est la simplicité de l'équipement nécessaire : il s'agit soit de plonger une sonde génératrice d'ultrasons dans l'échantillon à extraire, soit de placer l'échantillon dans une cuve à ultrasons. Cette technique d'extraction présente toutefois l'inconvénient de ne pas être compatible avec l'utilisation de l'eau comme solvant. En effet, l'énergie produite par les ultrasons semble dégrader des molécules d'eau, qui forment alors des radicaux $OH^{\cdot}$ et $H^{\cdot}$ (D'Silva, 1990 ; Wheat et Tumeo, 1997), dont la réactivité avec les HAP est connue. De plus, comme cela avait été noté pour l'extraction au Soxhlet, les ultrasons nécessitent des volumes de solvant importants. Pour pallier à ces inconvénients, plusieurs méthodes alternatives ont été développées ces dernières années. Elles ont pour but d'améliorer l'extraction des HAP quelle que soit la matrice d'adsorption, en réduisant le temps d'extraction, la consommation de solvant, et les étapes de filtration et d'évaporation. Parmi elles, quatre techniques ont émergé : la désorption thermique, la SFE, la MOF et l'ASE.

III.1.1.3. Désorption thermique

Cette technique est utilisée uniquement lorsque l'analyse est réalisée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse. Son principal avantage est la possibilité de coupler désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse, et donc de limiter les étapes de préparation de l'échantillon. Un des inconvénients est que le choix de l'adsorbant est limité par sa résistance aux hautes températures (doit être stable jusqu'à 350 °C). C'est en général le Tenax qui est utilisé en raison de sa grande stabilité à température élevée (Brussol, 1999).

Cette technique offre des rendements proches de 100% pour les HAP plus légers que le benz(a)anthracène (Storey *et al.*, 1995). Toutefois, en raison de sa faible capacité d'adsorption, l'utilisation de cette technique pour des prélèvements atmosphériques est limitée. Cette méthode est plutôt utilisée lors d'expériences en laboratoire (Liang et Pankow, 1996 ; Rounds *et al.,* 1993 ; Storey *et al.*, 1995).

III.1.1.4. L'extraction en fluide supercritique (SFE)

L'extraction en fluide supercritique (Cf. figure III.3.) exploite les propriétés d'un gaz liquéfié. Le CO_2 est le fluide le plus couramment utilisé en raison de son point critique bas (température critique de 31,3 °C et pression critique de 73 bars), et de son caractère non-toxique et non-inflammable. En raison de sa grande diffusivité et de sa faible viscosité, le transfert de matière de l'échantillon solide est amélioré. Cette technique a fait l'objet de nombreuses études pour son optimisation ces dix dernières années (Benner, 1998). Il a été notamment montré que l'augmentation de la température (200°C selon Hawthorne, 1994), l'ajout de solvants tels que le méthanol ou le toluène (Heemken, 1997), ou l'utilisation d'un fluide alternatif tel que des oxydes nitreux, de l'eau, ou du cholorodifluorométhane (Hawthorne *et al.*, 1987, 1994 ; Krieger et Hites, 1994 ; Langenfeld *et al.*, 1994) permettent d'améliorer significativement les rendements d'extraction. Pour les HAP, cette technique donne actuellement des résultats équivalents à l'extraction au Soxhlet (Heemken *et al.*, 1997), à l'exception de l'indéno(1,2,3-cd)pyrène et du dibenz(a,h)anthracène (Benner, 1998). Plusieurs auteurs ont utilisé cette technique pour l'extraction de HAP gazeux piégés sur une cartouche de PUF ou pour l'extraction de particules (Krieger et Hites, 1994). Cette technique présente l'avantage de pouvoir se coupler directement avec les techniques chromatographiques comme la GC ou la chromatographie supercritique (Krieger et Hites, 1994). Elle peut permettre d'éviter l'étape de concentration de l'échantillon, étant donné les faibles volumes de solvant requis (10 ml).

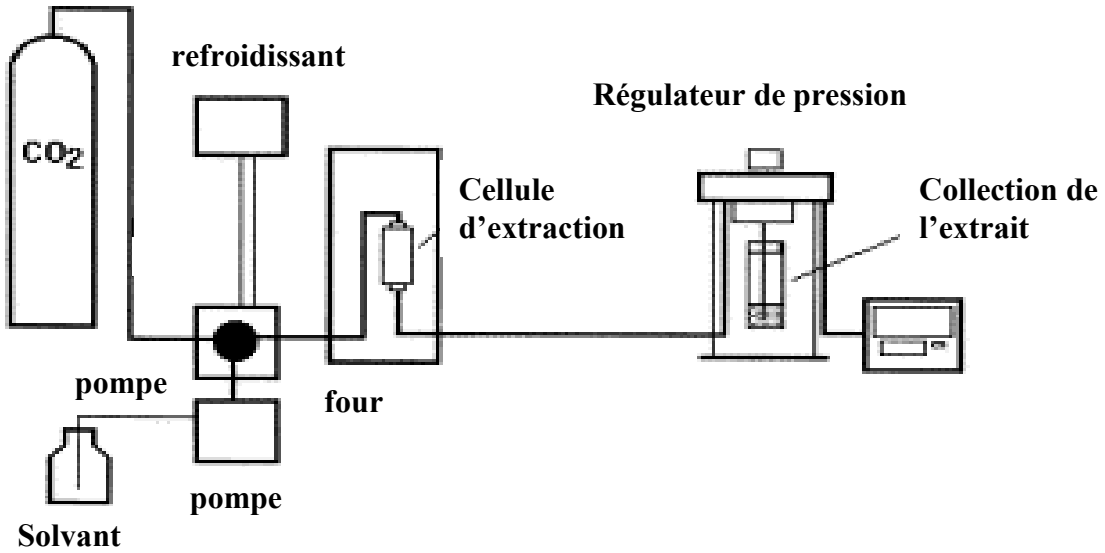


Figure III.3. Schéma du système à extraction sous fluide supercritique (Dean et Xiong, 2000).

III.1.1.5. L'extraction par Micro-ondes (Microwave Assisted Extraction)

La technique d'extraction par micro-ondes consiste à chauffer le solvant d'extraction contenant l'échantillon à l'aide des micro-ondes (générées par un magnétron). L'emploi des micro-ondes peut permettre de diminuer le temps d'extraction (jusqu'à 10 à 20 minutes), ainsi que les volumes de solvants (jusqu'à 15 à 30 ml). L'avantage des micro-ondes est le chauffage homogène et reproductible de l'échantillon. Les solvants utilisés doivent avoir un moment dipolaire afin de pouvoir absorber l'énergie des micro-ondes et de la transformer en chaleur. Le dichlorométhane, solvant moyennement polaire, ou un mélange de solvants polaire et apolaire (acétone-hexane) sont efficaces, car ils sont suffisamment polaires pour être chauffés par les micro-ondes et ont une bonne affinité pour les HAP (Pineiro-Iglesias *et al.*, 2000). L'application des micro-ondes utilise actuellement deux technologies, l'extraction à pression atmosphérique (Focused Microwave Assisted Extraction) et l'extraction à pression et température contrôlées (Pressurized ou Diffused MAE) (figure III.4.). Pour l'extraction des HAP les deux techniques donnent des résultats équivalents (Camel, 2000). Le système clos (DMAE) permet cependant l'extraction simultanée de 14 échantillons (CEM Model MARS-5) alors que la FMAE ne permet d'extraire que 4 échantillons simultanément (Letellier et Budzinski, 1999). Ces techniques ont été testées sur des échantillons de référence de sédiment marin (NIST SRM 1941a) (Budzinsky *et al.*, 1995 ; Letellier *et al.*, 1998), sur des particules atmosphériques fraîchement prélevées et des particules atmosphériques de référence (SRM

1648, 1650) (Pineiro-Iglesias *et al.*, 2000). Cette méthode a donné des rendements d'extraction équivalents à ceux obtenus avec le Soxhlet.

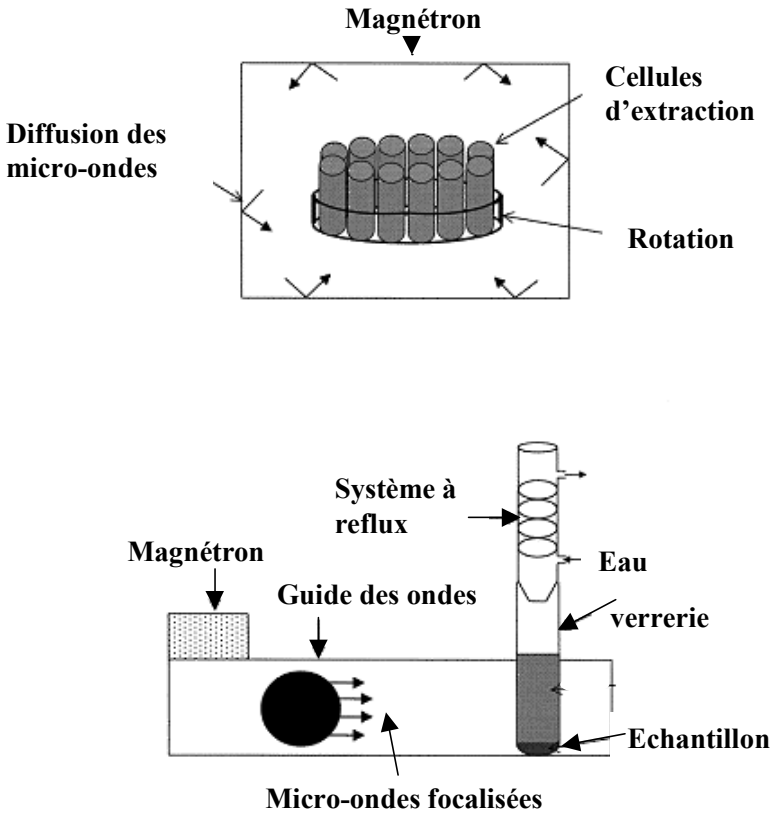


Figure III.4. Schéma de l'extraction par micro-ondes : système pressurisé (DMAE) (haut) et système à pression atmosphérique (FMAE) (bas) (Camel, 2000).

III.1.1.6. L'extraction ASE (Accelerated Solvent Extractor) ou PFE (Pressurized fluid extraction)

L'ASE (figure III.5.) a été introduite en 1995 et est approuvée par l'US EPA (méthode 3545). Cette méthode également appelée PFE (Schantz *et al.*, 1997) effectue l'extraction dans des conditions de température et de pression élevées (pour les HAP température de 100°C et pression de 140 bars, US EPA 3545). La combinaison d'une température et d'une pression élevée permet d'augmenter la vitesse de diffusion du solvant au travers des interstices de la matrice, d'augmenter la désorption des composés adsorbés, et d'accroître le pouvoir de solvatation du solvant tout en évitant les phénomènes d'ébullition. Ces conditions accélèrent le processus d'extraction (le temps de l'extraction est de 5 à 15 minutes), avec une utilisation minimale de solvant (15 ml de solvant par échantillon, généralement un mélange acétone-dichlorométhane ou acétone-hexane). De plus, l'automatisation de la méthode permet

d'effectuer jusqu'à 24 extractions successives, (ASE 200, Dionex) dans des conditions de parfaite reproductibilité. Les rendements d'extraction obtenus pour diverses matrices (sédiments marins SRM 1941a, SRM 1944 ; tissu de moules SRM 2974 ; particules atmosphériques SRM 1649a) sont de 100% et sont comparables aux rendements des méthodes d'extraction par SFE, Ultrasons et Soxhlet (Hemkeen *et al.*, 1997 ; Björklund *et al.,* 2000 ; Richter *et al.*, 1995). Pour l'extraction des HAP de masse molaire élevée associés aux particules diesel (SRM 1650 et SRM 2975), cette méthode a donné des rendements supérieurs à ceux obtenus avec un Soxhlet (Schantz *et al.*, 1997).

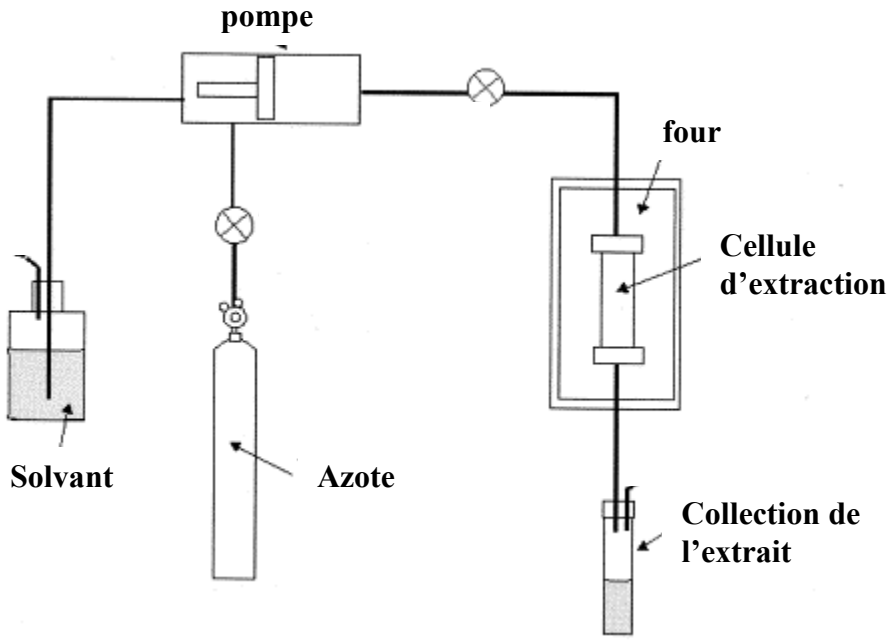


Figure III.5. Schéma du système d'extraction accélérée au solvant (Björklund et al., 2000).

Le principal inconvénient de cette méthode est lié à son efficacité d'extraction universelle élevée. De nombreux autres composés sont ainsi coextraits (Collin *et al.*, 2000) et interfèrent lors de l'analyse quantitative. Une étape de purification peut être nécessaire.

Aux vues des données, l'efficacité d'extraction des HAP parait être sensiblement équivalente d'une méthodes d'extraction à l'autre (Heemken *et al.*, 1997 ; Schantz *et al.*, 1997). Ainsi, le choix de la méthode doit être effectué sur d'autres critères tels que le coût économique (englobant le matériel et la consommation de solvant) ou la simplicité du développement et de la mise en œuvre. En prenant en compte l'ensemble de ces critères (tableau III.1.), les deux méthodes traditionnelles seront encore très souvent préférées.

Tableau III.1. Principales caractéristiques des différentes méthodes d'extraction.

Paramètre	Soxhlet	Ultrasons	MAE	SFE	ASE	Thermique
Durée de l'extraction (h)	6-24	0,5	0,25	0,5	0,25	< 0,25
Volume de solvant (ml)	100-300	5-100	30	10-20	30	0
Etape de concentration	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Non
Simplicité de la méthode/Etape d'optimisation	++/++	++/++	+/+	-/-	+/+	++/++
Reproductibilité	+	+	++	++	++	+
Coût	Bas	Bas	Moyen	Elevé	Très élevé	Moyen
EPA	3540	3550	3546	3561	3545	

III.1.2. Filtration

Cette étape permet de séparer l'extrait de l'échantillon solide. La filtration est la technique de séparation la plus largement utilisée en raison de la simplicité de sa mise en œuvre. Un dispositif couramment utilisé est le système "Millipore". Ce montage peut être installé sur une fiole à succion, généralement un erlenmeyer muni d'un bras latéral sur lequel on peut brancher une trompe à vide (figure III.6.). En introduisant la solution à filtrer dans le réservoir et en faisant le vide dans la fiole, on recueille séparément le filtrat et le filtre. Pour les HAP, le matériau préféré pour les membranes filtrantes est le Téflon PTFE en raison de son caractère inerte et de sa grande résistance aux solvants organiques. Les membranes de diamètre de porosité 0,2 ou 0,45 µm sont les plus souvent utilisées.

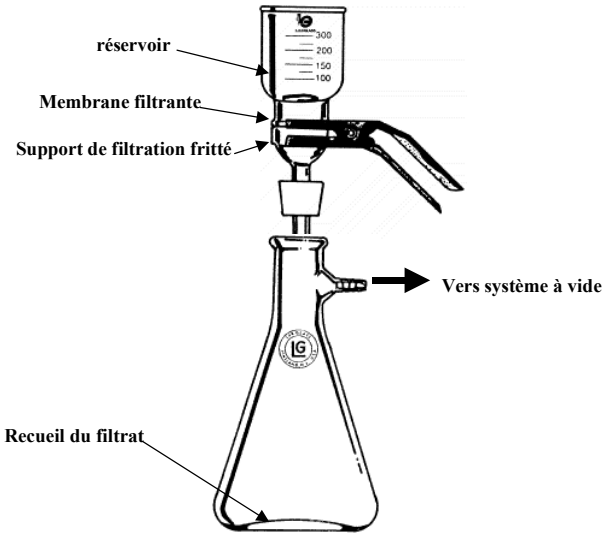


Figure III.6. Dispositif de filtration type Millipore.

III.1.3. Concentration

En raison des faibles concentrations de HAP dans les échantillons atmosphériques, il est très souvent nécessaire de concentrer l'extrait obtenu. La concentration de l'échantillon est généralement effectuée en deux étapes : une étape de pré-concentration à l'évaporateur rotatif pour concentrer l'échantillon d'un facteur 10 à 50 et atteindre un volume d'environ 5 à 10 ml, et une étape de concentration plus douce à température et à pression atmosphériques sous flux d'azote. Le volume final de l'échantillon obtenu est de l'ordre du millilitre. L'étape de concentration par évaporation du solvant peut s'accompagner de pertes de composés. Pour minimiser les pertes induites par l'étape d'évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, des appareillages permettent de travailler à pression et température contrôlés. Généralement la température du bain-marie est de l'ordre de 40°C. La pression fixée dépendra du solvant utilisé.

III.1.4. Purification

L'étape de purification permet d'éliminer une partie des composés coextraits (comme par exemple les alcanes) pouvant représenter une source potentielle de bruit de fond lors de l'analyse. La méthode couramment utilisée pour les HAP est la purification sur cartouche dite **S**olid **P**hase **E**xtraction (SPE). La nature de la cartouche SPE est choisie pour retenir préférentiellement les composés à isoler. Pour les HAP, différents matériaux ont été testés, et les plus efficaces sont les cartouches en silice type Phase Normale C_{18} (Gundel *et al.*, 1995). Différents solvants d'élution, d'affinité croissante pour les HAP vont passer successivement au travers de la colonne. Les HAP sont typiquement recueillis par du dichlorométhane (Collin, 2000) ou du cyclohexane (Gundel *et al.*, 1995a). Cette technique de purification est simple et efficace (Marcé et Borrull, 2000). Toutefois les cartouches disponibles sur le marché utilisent un support plastique pour contenir la silice. Celui ci peut être une source de contaminations provenant de sa dissolution partielle suite au passage des différents solvants (Gundel *et al.*, 1995a). Il est donc conseillé de fabriquer soit même ces cartouches, en utilisant comme support un matériau plus inerte comme le verre (Collin, 2000) ou le Téflon (Wang *et al.*, 2001).

III.2. LES METHODES D'ANALYSE

Plusieurs méthodes couplées sont couramment utilisées pour l'analyse quantitative et qualitative des HAP. On peut distinguer les méthodes basées sur la séparation des HAP en phase liquide (chromatographie en phase liquide couplée à un détecteur UV (HPLC-UV), ou couplée à un fluorimètre (HPLC-FLUO)) de celles basées sur la séparation des HAP en phase gazeuse (chromatographie gazeuse couplée à un détecteur spectromètre de masse (GC-MS) ou à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID)). D'autres techniques de couplage, telles que la spectrométrie de masse (simple ou en tandem) couplée à la chromatographie liquide ou la spectrométrie de masse en tandem, couplée à la chromatographie en phase gazeuse, sont apparues plus récemment et peuvent permettre d'améliorer l'identification et la quantification de HAP dans des matrices environnementales très complexes.

III.2.1. Méthodes basées sur la séparation en phase liquide

- Séparation

L'étape de séparation des HAP est généralement effectuée en utilisant la chromatographie en phase inversée (la phase stationnaire est de nature apolaire : silice greffée en C_2, C_8, ou C_{18}, et la phase mobile est constituée par un solvant polaire, tel que l'eau, le méthanol ou l'acétonitrile). L'avantage majeur de cette méthode est qu'elle permet de séparer efficacement les isomères, et d'isoler les HAP de leur dérivés méthylés, difficilement séparés par les autres techniques chromatographiques (Lee, 1995). Il existe actuellement un grand nombre de colonnes spécialement conçues pour les HAP (Wise *et al.*, 1993). Généralement, les colonnes polymériques, sont préférées aux colonnes monomériques. Elles permettent notamment de séparer très efficacement les isomères à 4-5-6 cycles (Lee, 1995 ; Peltonen and Kuljukka, 1995 ; Wise *et al.*, 1993) et de réaliser l'analyse de routine des 16 HAP les plus couramment étudiés. D'autres paramètres influencent la sélectivité, notamment l'utilisation d'un gradient d'élution et le contrôle de la température de la colonne (Chiu *et al.*, 1997). Plus la polarité de l'éluant est importante, plus la rétention des solutés est grande. L'addition d'un troisième solvant (souvent du tétrahydrofurane) permet de modifier la force éluante du solvant et ainsi la sélectivité de la séparation (Gundel *et al.*, 1995a).

Pour l'analyse d'un plus grand nombre de HAP aux caractéristiques similaires (HAP et HAP alkylés), présents dans une matrice complexe, une séparation en deux temps peut être envisagée (Mahanama *et al.,* 1994). Cette approche multidimensionnelle utilise une HPLC en phase normale, qui sépare les HAP en fonction du nombre de cycles (la présence de groupement alkyl n'a pas ici d'influence sur le temps de rétention) et qui permet dans un

premier temps de fractionner l'échantillon. Une seconde HPLC en phase inversée, placée en série, permet ensuite de séparer les HAP de leurs dérivés alkylés avant leur détection.

- Méthodes de détection

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

- Une meilleure sélectivité, intrinsèque à la méthode car seuls 15% environ des composés fluorescent naturellement
- Une meilleure limite de détection, qui peut être 10 à 100 fois inférieure à celle d'un détecteur UV (Guha et al., 1998 ; Miège et al., 1998), car contrairement aux méthodes d'absorption, la fluorescence peut être accrue en augmentant la puissance du rayonnement d'excitation. Les limites de détection atteintes sont comprises entre le dixième de picogramme à la dizaine picogramme injectés, selon le HAP considéré (Chiu et al., 1997).

III.2.2.Méthodes basées sur la séparation en phase gazeuse

- Séparation

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation de composés gazeux susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans dégradation. Les colonnes chromatographiques utilisées sont des colonnes capillaires. Dans ce type de colonne la phase stationnaire est un film liquide directement déposé sur la paroi de la colonne (épaisseur de l'ordre de quelques µm) et la phase mobile est un gaz inerte. L'hélium est le plus souvent utilisé comme gaz vecteur car il donne la meilleure résolution. Les constructeurs ont développé des colonnes spécifiquement adaptées à la séparation des HAP. L'utilisation de copolymère de phényl-méthylpolysiloxane dont les proportions en phényl varient permettent généralement d'améliorer la séparation des HAP. De récents travaux ont montré que l'augmentation de 5 à 50% de la proportion de phényl permettaient de mieux séparer les benzofluoranthènes (Sauvain *et al.*, 2001) ainsi que les HAP isomères de masse molaire comprise entre 300 et 352 $g.mol^{-1}$ (Schubert *et al.*, 2001).

Mais comparée à la chromatographie en phase liquide, la chromatographie en phase gazeuse présente quelques inconvénients :

- Dans le cadre de prélèvements atmosphériques constitués d'un grand nombre de HAP, les composés les plus lourds peuvent être coélués, comme par exemple certains isomères à 4 ou 5 cycles (Chiu *et al.*, 1997 ; Forehand *et al.*, 2000 Gratz *et al.*, 2000 ; Menichini *et al.*, 1999 ; Naumova *et al.*, 2002). Ceci a beaucoup d'importance puisque les propriétés cancérigènes et/ou mutagènes sont significativement différentes selon l'isomère considéré,
- Le phénomène de décrochement de la phase stationnaire (bleeding) est un facteur limitatif en terme de sensibilité,
- Enfin, cette méthode de séparation nécessite d'abord la volatilisation des molécules. Cette étape n'est pas adaptée à certains HAP de masse molaire élevée, non volatiles et thermolabiles.

- Détection

Le détecteur à spectrométrie de masse (SM) et le détecteur à ionisation de flamme (FID) sont les détecteurs couramment utilisés pour l'analyse des HAP. Le détecteur à ionisation de flamme est un détecteur universel très utilisé pour les composés organiques (Peltonen et Kujulka, 1995). Toutefois sa sensibilité est parfois insuffisante pour l'analyse de composés trace, tels que les HAP atmosphériques. De plus, cette méthode ne permet pas l'identification

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

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

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

- Le mode qualitatif (mode FULL SCAN : une gamme de masses est balayée tout au long de l'analyse), permet l'identification des composés présents dans l'échantillon par comparaison avec les spectres de masse disponibles dans les banques de données,
- Le mode quantitatif (mode **S**ingle **I**on **M**onitoring : un ou quelques ions caractéristiques des composés recherchés sont sélectionnés) permet d'améliorer grandement la sélectivité et la limite de détection, en abaissant le bruit de fond.

Les limites de détection sont comprises entre le nanogramme injectée (mode FULL SCAN) (Wang *et al.*, 2001) et la dizaine, voire centaine de pg injectés (mode SIM) (Franz et Eisenreich, 1998 ; Wang *et al.*, 2001).

III.2.3. Méthodes de couplage plus récemment développées

III.2.3.1. La GC-MS-MS (GC-spectrométrie de masse en tandem)

Cette méthode combine deux analyseurs. Le dispositif permet de sélectionner dans un premier analyseur, un ou quelques ions caractéristiques de l'espèce étudiée, incluant généralement l'ion moléculaire. Ces ions sont ensuite fragmentés par collision avec des molécules de gaz (argon, azote) dans une chambre de collision. Les fragments obtenus, appelés «ions fils» sont alors introduits dans un deuxième analyseur, qui détecte leur masse afin de constituer le spectre MS^2. Comparé à la GC-MS simple, le couplage de la GC avec la spectrométrie de masse en tandem améliore la sélectivité et la sensibilité de l'analyse. En effet, seule les molécules conduisant à la formation d'ions fils sont détectées, ce qui conduit à une forte diminution (facteur 50 à 500) du bruit de fond. Ainsi, le rapport signal/bruit, et donc la sensibilité augmente avec la GC-MS-MS. L'utilisation des spectromètres de masse en tandem a été longtemps limitée en raison de la complexité du dispositif nécessaire et de son coût. Cette méthode est devenue plus abordable avec l'apparition des pièges d'ions, qui permettent d'obtenir les spectres MS et MS^n (Wang et al., 1996). Toutes les étapes citées précédemment (sélection de l'ion moléculaire, fragmentation et détection des ions fils) sont effectuées dans une même enceinte, mais sont fractionnées dans le temps.

L'intérêt de cette méthode pour l'analyse des HAP est qu'elle permet de distinguer les différents isomères (Pyle et al., 1997). La principale limite est le coût plus élevé du matériel et la complexité de la mise au point de la méthode d'analyse. De plus, contrairement au couplage GC-MS, il n'y a pas de bibliothèque de spectre disponible sur le marché, ce qui peut être une difficulté lorsque les composés étudiés ne sont pas disponibles dans le commerce.

III.2.3.2. La LC-MS et la LC-MS-MS

Parmi les méthodes plus récemment développées, l'HPLC couplée à un spectromètre de masse paraît intéressante pour l'identification et la quantification des HAP, et de ses dérivés polaires (HAP nitrés et oxygénés). Cette méthode combine les avantages de la séparation par chromatographie liquide (permettant l'analyse des composés non volatiles et thermolabiles) et ceux de la détection par spectrométrie de masse (identification absolue des composés). Toutefois, le couplage de la chromatographie en phase liquide avec la spectrométrie de masse est beaucoup plus délicat que le couplage GC-MS. En effet, la pression du liquide vecteur est difficilement compatible avec le vide poussé régnant dans la source du spectromètre de masse. Pour éliminer les problèmes d'interface, des sources fonctionnant à pression ***atmosphérique ont été développées (Galceran et Moyano, 1996 ; Sakairi et Kato, 1998).***

Parmi elles, la source à pression atmosphérique fonctionnant en ionisation chimique (APCI) semble la plus adaptée pour l'analyse des HAP, en terme d'optimisation de la limite de détection et de la linéarité de la réponse (Marvin et al., 1999). Cette interface est compatible avec les débits conventionnels de chromatographie liquide (0,5 à 1 $ml.min^{-1}$). Toutefois, l'utilisation de l'eau dans la phase mobile est à proscrire, parce qu'elle provoque une augmentation de la limite de détection (augmentation d'un facteur 10 lorsque l'on passe d'une phase mobile constituée à 100% d'acétonitrile à une phase mobile composée d'acétonitrile et d'eau). Ainsi, les HAP de masse molaire inférieure à 300 $g.mol^{-1}$ ne sont pas quantifiable par cette méthode, car leur bonne séparation nécessite l'ajout d'eau dans la phase mobile (Marvin et al., 1999).

D'autres interfaces autorisent le couplage LC-MS et ont permis d'analyser des HAP nitrés (Bonfanti *et al.*, 1996), hydroxylés (Galceran et Moyano, 1996).

La chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem est une technique encore peu répandue, mais représente un outil très prometteur pour l'identification de composés organiques de masse molaire élevée dans une matrice environnementale très complexe (Williams et Burinski, 2001). Les applications de la LC-MS pour l'analyse des HAP sont toutefois encore très limitées, en raison de son coût d'achat et de fonctionnement.

III.2.4. Récapitulatif

Le tableau III.2. présente les différentes méthodes couplées, pour l'analyse des HAP et les principaux critères à prendre en compte lors du choix.

Tableau III.2. Principales caractéristiques des méthodes couplées pour l'analyse de HAP.

Méthode	Evolution	Sélectivité	Identification absolue des composés	Limite de détection (g injecté)	Coût
HPLC-UV	Routine	+	temps de rétention	10^{-9}-10^{-10}	Moyen
HPLC-FLUO	Routine	++	temps de rétention + longueurs d'onde	10^{-11}-10^{-13}	Moyen
HPLC-PDA	Routine	++	temps de rétention + spectre d'absorption	10^{-8}-10^{-9}	Moyen
GC-FID	Routine	++	temps de rétention	10^{-9}-10^{-11}	Moyen
GC-MS	Routine	++	temps de rétention + spectre de masse	10^{-10}-10^{-12} 10^{-11}-10^{-12} (piège à ions)	Moyen à Elevé
GC- MS^2	Recheche	+++	temps de rétention + spectre de masse MS/MS	10^{-11}-10^{-12}	Elevé
LC-MS LC-MS^2	Recherche Recherche	+++	temps de rétention + spectre de masse MS/MS	_	Elevé

Il ressort de ce tableau que :

- L'excellente sélectivité des colonnes de chromatographie liquide associée au détecteur fluorimétrique font de l'HPLC-FLUO une des méthodes les plus performantes pour l'analyse des HAP et de ses dérivés alkylés dans les matrices environnementales (Gundel *et al.*, 1995a ; Mahanama *et al.*, 1994 ; Masclet *et al.*, 1998 ; Zhu *et al.*, 1997). De plus, en raison de la grande sélectivité de la méthode de détection, elle peut permettre d'éviter l'étape de purification (Chiu *et al.*, 1997 ; Masclet *et al.*, 1998),
- Combinés à une colonne capillaire à forte résolution, les spectromètres de masse représentent une bonne alternative à l'HPLC en phase inversée couplée à un fluorimètre. Toutefois, les limites de détection atteintes sont souvent moins bonnes que celles obtenues avec un détecteur fluorimétrique. Les systèmes utilisant un piège à ion comme analyseur permettent d'atteindre des limites de détection plus proches de la fluorimétrie, puisque comprises entre 5 et 50 picogrammes injectés (Chiu *et al.*, 1997),
- La GC-MS-MS et le couplage de la chromatographie liquide au spectromètre de masse sont des méthodes prometteuses pour l'identification des HAP présents dans des matrices environnementales très complexes. Ces méthodes ne peuvent actuellement pas être considérées comme des méthodes de routine.

IV. VALIDATION DU PROTOCOLE ANALYTIQUE UTILISE

IV.1. PRESENTATION DU PROTOCOLE ANALYTIQUE

L'analyse intervient pour déterminer les quantités de HAP piégées par les différents supports de prélèvement (filtre, XAD-2, XAD-4). La figure IV.1. décrit le protocole analytique utilisé.

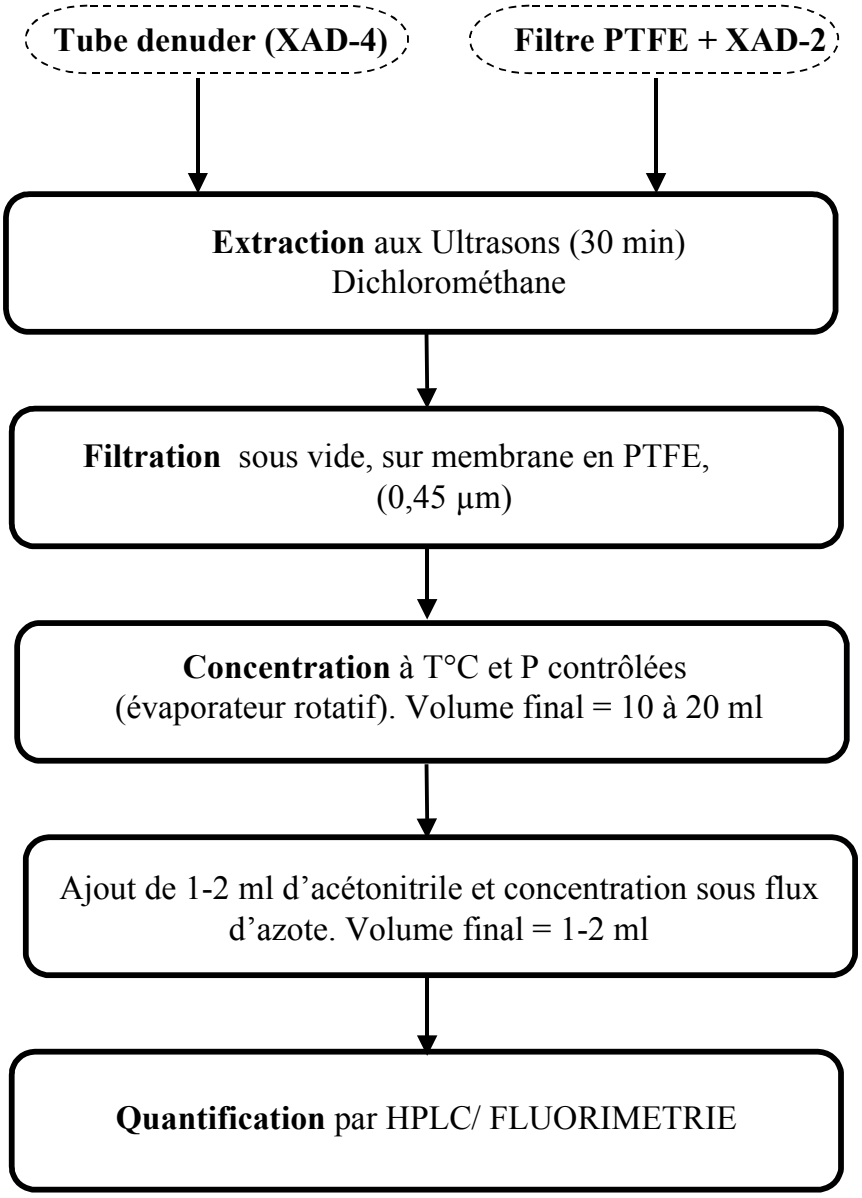


Figure IV.1. Diagramme du protocole analytique utilisé pour quantifier les HAP.

IV.1.1. Choix des techniques utilisées

La mise au point générale de ce protocole est basée sur les travaux de Gundel *et al.*, (1995a, 1995b), de Peters *et al.* (2000) et de Wise *et al.*, (1993). Pour les étapes d'extraction et de quantification, un choix parmi plusieurs méthodes communément utilisées a été effectué.

L'extraction aux ultrasons a été préférée aux autres méthodes, car c'est la seule technique d'extraction compatible avec la taille du tube denuder (de longueur ≅ 30 cm). De plus, à efficacité équivalente, voire plus importante selon certains auteurs (Chatot *et al.*, 1971 ; Dupeyron *et al.*, 1999 ; Sun *et al.*, 1998), cette méthode est plus simple à mettre en œuvre et permet de réduire la durée de l'opération à trente minutes. Par souci d'homogénéité du protocole d'analyse, l'extraction aux ultrasons a été généralisée à tous les supports de prélèvement.

Idéalement, l'utilisation combinée de la GC-MS et de l'HPLC-FLUO donne les meilleurs résultats pour l'identification et l'analyse des HAP. Toutefois, pour des raisons de disponibilité du matériel, seule l'HPLC-FLUO a été utilisée. Cette technique, à la fois sensible et spécifique, est particulièrement adaptée à l'analyse des échantillons atmosphériques (Cf. chapitre III.2.4.) où les HAP, présents à l'état de traces (de l'ordre du $ng.m^{-3}$) sont mêlés à une matrice complexe.

IV.1.2. Détail du protocole analytique

IV.1.2.1. Etapes pré-analytiques

La procédure consiste en premier lieu à installer les différents pièges dans le bain à ultrasons (Bransonic 3510 ; 5,5 litres de capacité) (①, figure IV.2.). Le tube denuder, rempli de 200 ml de solvant et bouché aux deux extrémités par des bouchons Téflon, est ensuite directement immergé dans le bain en position verticale. L'ensemble filtre PTFE + XAD-2 est placé dans un bêcher contenant 30 ml de solvant et est immergé à mi-hauteur dans le bain. L'ensemble est soumis aux ultrasons pendant une période de 30 minutes.

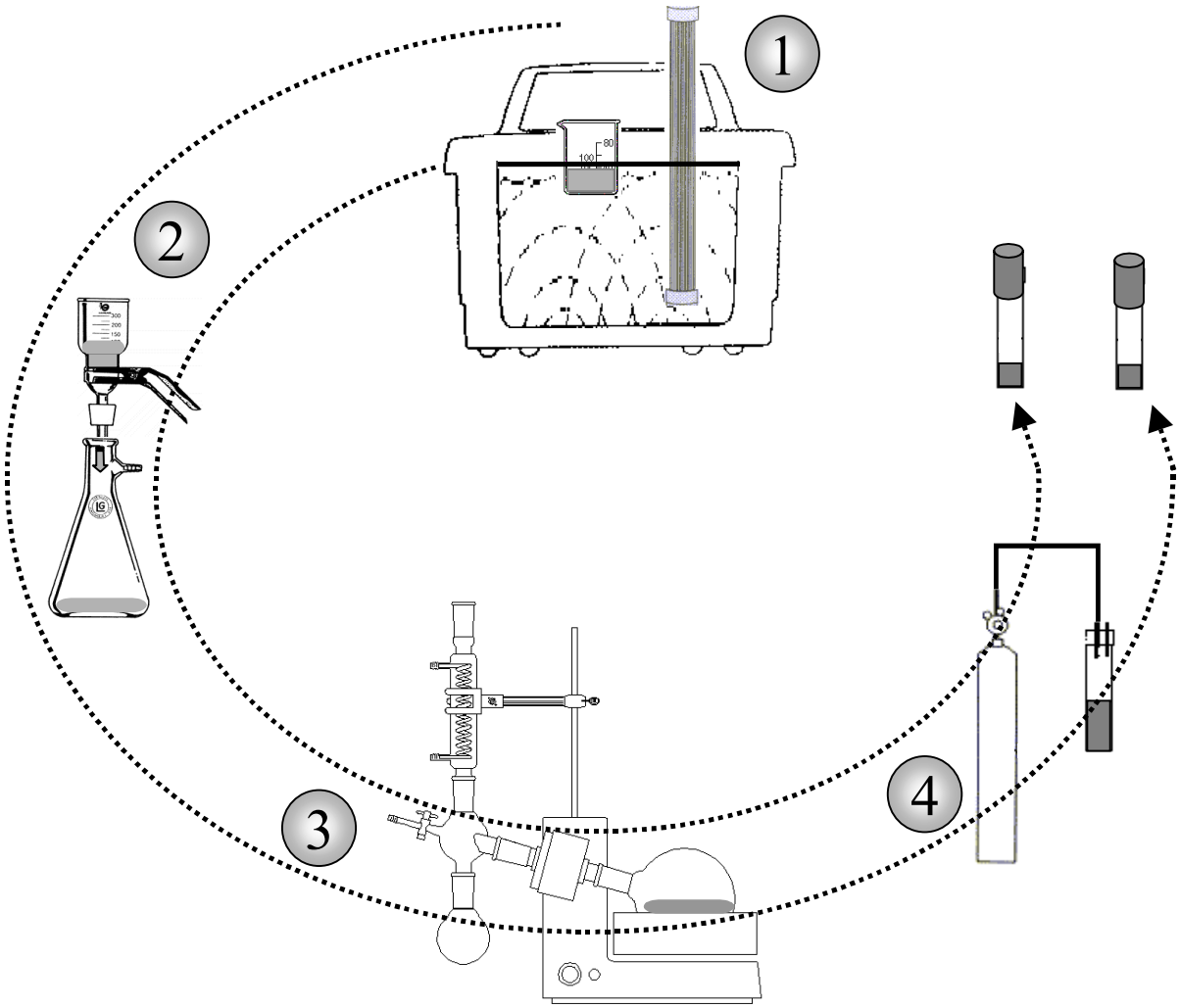


Figure IV.2. Schéma du protocole analytique utilisé pour quantifier les HAP.

L'opération d'extraction est répétée une fois pour l'ensemble filtre PTFE + XAD-2, avec renouvellement du solvant d'extraction. Deux rinçages successifs par agitation vigoureuse (5 minutes par rinçage), avec renouvellement du solvant d'extraction (100 ml/rinçage, remplissant le tube denuder à mi-hauteur) sont effectués sur le tube denuder.

Les deux extraits sont ensuite filtrés sous vide sur une membrane de 0,45 µm de porosité, afin de retenir toutes les particules solides susceptibles de gêner l'analyse (②, figure IV.2.). Un volume supplémentaire de solvant (50 ml/échantillon) est utilisé pour le rinçage de la verrerie ayant accueilli les échantillons (bêcher d'extraction, ballon de l'évaporateur rotatif, fritté et bêcher de filtration). A l'issu des étapes d'extraction et de filtration, les échantillons du tube denuder et de l'ensemble filtre PTFE + XAD-2 sont contenus dans des volumes de 450 ml et 100 ml, respectivement. Ces volumes sont ramenés à 5-10 ml à l'évaporateur rotatif (③,figure IV.2.), dans des conditions de température et de pression contrôlées. L'échantillon est enfin placé sous flux d'azote (④, figure IV.2.), où le dichlorométhane restant est plus doucement évaporé et remplacé par 1 à 2 ml d'acétonitrile, ajoutés en cours d'étape. Cette opération est nécessaire pour disposer d'un solvant compatible avec l'analyse par HPLC-Fluorimétrie (Gundel *et al.*, 1995a). Le volume final de l'échantillon est déterminé par gravimétrie.

IV.1.2.2. Analyse et quantification des HAP

Cette dernière étape ne sera pas développée, car elle n'a pas nécessité de développement analytique lourd, mais plutôt une optimisation de la séparation, par optimisation des paramètres de gradient, de débit, de choix de colonne, de température de colonne, et une optimisation de la détection par le choix judicieux des combinaisons de couples de longueurs d'ondes à partir des différentes longueurs d'onde proposées dans la littérature (Chiu *et al.*, 1997 ; Gundel *et al.*, 1995a ; Mahanama *et al.*, 1994 ; Wise *et al.*, 1993).

La quantification est effectuée par étalonnage externe (gamme étalon comprise entre 0,5 et 100 $\mu g.L^{-1}$; 6-8 points d'étalonnage). Dans cette gamme de concentrations, l'ensemble des HAP étudiés sont quantifiés avec une incertitude inférieure à ± 5%. Les détails analytiques sont présentés ci-dessous :

- <u>Matériel</u>

Pompe à gradient BIO-TEK KONTRON instruments (modèle 525),

Dégazeur en ligne de l'éluant BIO-TEK KONTRON instruments (modèle 3493),

Boucle d'injection rhéodyne (7010),

Four à colonne KONTRON instruments (modèle 480),

Colonne polymérique SUPELCOSIL LC-PAH, de longueur 25 cm, de diamètre interne 4,6 mm et 5µm de granulométrie,

Fluorimètre VARIAN 9075, et WATERS 2475,

Logiciel d'acquisition BORWIN.

- Conditions chromatographiques

Volume injecté 20 µl,

Débit d'éluant = 1,5 $ml.min^{-1}$,

Gradient : gradient acétonitrile/eau 40/60 à 100/0 en 30 minutes,

Colonne thermostatée à 32 °C.

- Conditions de détection

Le tableau IV.1. récapitule le programme de longueurs d'onde utilisé.

Tableau IV.1. Programme de longueurs d'ondes d'excitation et d'émission du fluorimètre pour l'analyse des HAP.

HAP	Temps (min)	λ excitation (nm)	λ émission (nm)
Naphtalène Acénaphtène, fluorène	0	224	330
Phénanthrène, Anthracène	15,20	248	370
Fluoranthène,	17,80	246	452
Pyrène	19	246	392
Benzo(a)anthracène, Chrysène	21	266	396
Benzo(b)fluoranthène Benzo(k)fluoranthène Benzo(a)pyrène	25,20	248	438
Dibenz(ah) anthracène, Benzo(ghi)Pérylène	30,90	292	420
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	33,20	246	474

Dans les conditions analytiques développées, les 15 HAP sont séparés comme le montre le chromatogramme de la figure IV.3. Seul l'acénaphtylène, HAP qui ne fluoresce que très faiblement, a été exclu de notre protocole analytique.

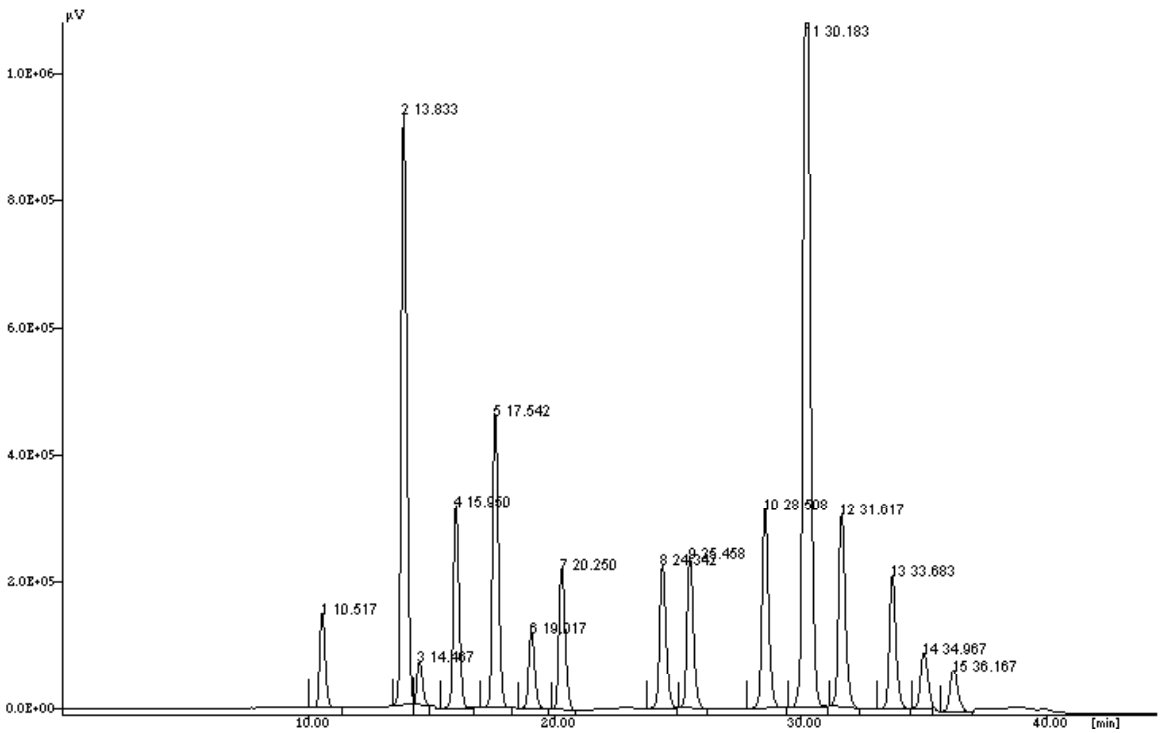


Figure IV.3. Chromatogramme d'une solution étalon contenant les 15 HAP détectables en fluorescence, à une concentration de 4,5 µg.L^{-1}. 1) Naphtalène, 2) Acénaphtène, 3) Fluorène, 4) Phénanthrène, 5) Anthracène, 6) Fluoranthène, 7) Pyrène, 8) Benz(a)anthracène, 9) Chrysène, 10) Benzo(b)fluoranthène 11) Benzo(k)fluoranthène, 12) Benzo(a)pyrène, 13) Dibenz(ah)anthracène, 14) Benzo(ghi)pérylène, 15) Indéno(1,2,3-cd)pyrène.

IV.2. VALIDATION DU PROTOCOLE ANALYTIQUE

Les étapes pré-analytiques (extraction, filtration, concentration) que subit l'échantillon peuvent être à l'origine de pertes de HAP. Ces pertes peuvent être induites par volatilisation, dégradation, et par récupération incomplète de l'échantillon. Chacune des étapes pré-analytiques a donc fait l'objet de tests, pour évaluer leur rendement de récupération. Les résultats de ces tests sont utilisés pour introduire un facteur correctif dans les concentrations mesurées, afin de disposer de données quantitatives les plus exactes possibles.

IV.2.1. Evaluation de l'étape d'extraction

L'évaluation de l'étape d'extraction consiste à déterminer le rendement d'extraction des HAP, et à évaluer les pertes éventuelles de HAP lors du protocole. Les supports pour lesquels un rendement d'extraction des HAP doit être évalué sont les particules et les résines XAD-2 et XAD-4. Les rendements d'extraction des HAP des résines XAD-2 et XAD-4 ont été évalué à partir d'échantillons ayant servi au préalable à des prélèvements atmosphériques. Les rendements d'extraction des particules ont été évalués à partir de particules urbaines, contenant naturellement des HAP. Ainsi, nous pouvons considérer que la méthode d'extraction est évaluée dans des conditions réalistes puisque les interactions HAP–substrat testées sont celles qui lient effectivement les HAP atmosphériques aux différents supports.

Nous avons déterminé les rendements d'extraction des HAP en effectuant 3 extractions successives de chacun des supports. Partant du principe que la totalité des HAP extractibles sont récupérés au bout de 3 extractions successives, le rendement d'extraction de la $i^{ème}$ extraction, $Rdt\ extraction_i$, est calculé selon l'équation :

$$Rdt\,extraction_i = \frac{Quantité\ de\ HAP\ extraction_i}{\sum_1^n Quantité\ de\ HAP\ extraction} \qquad \text{(IV.1)}$$

Cette méthode présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et ne nécessite pas de connaître la quantité initiale de HAP sorbés.

IV.2.1.1. Rendement d'extraction des particules

L'évaluation des rendements d'extraction a été réalisée avec deux échantillons de particules (0,1 g). Trois extractions successives au dichlorométhane (30 minutes par extraction) ont été réalisées. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Détermination des rendements d'extraction relatifs des HAP particulaires.

HAP	Echantillon n°	Rendement d'extraction n°1 (%)	Rendement d'extraction n°2 (%)	Rendement d'extraction n°3 (%)
Fluorène	1	94	4	2
	2	91	5	4
Phenanthrène	1	88	8	4
	2	87	9	4
Anthracène	1	89	8	3
	2	90	7	3
Fluoranthène	1	96	4	< 1
	2	95	4	1
Pyrène	1	96	3	1
		96	3	1
Benz(a)anthracène	1	96	3	1
		95	4	1
Chrysène	1	94	5	1
		94	5	1
Benzo(b)fluoranthène	1	92	6	2
		92	6	2
Benzo(k)fluoranthène	1	95	6	< 1
		90	10	< 1
Benzo(a)pyrène	1	92	6	2
	2	92	6	2
Benzo(ghi)pérylène	1	89	8	3
	2	88	8	4
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	1	88	8	3
	2	88	8	4

D'après les résultats obtenus, les rendements d'extraction sont satisfaisants : deux extractions successives permettent d'atteindre un rendement relatif d'extraction compris entre 96 et 98% pour l'ensemble des HAP. Compte tenu des résultats, deux extractions successives seront effectuées lors de l'analyse des échantillons de particules.

IV.2.1.2. Rendement d'extraction des résines XAD-2 et XAD-4

Trois extractions successives de 30 minutes ont été appliquées sur les échantillons de résines XAD-4 (0,5 gramme) et XAD-2 (1 gramme). Le tableau IV.3. présente les rendements d'extraction obtenus.

Tableau IV.3. Détermination des rendements d'extraction relatifs des HAP adsorbés aux résines XAD-2 et XAD-4.

HAP	Type d'XAD	Rendement d'extraction n°1 (%)	Rendement d'extraction n°2 (%)	Rendement d'extraction n°3 (%)
Naphtalène	XAD-2	97	3	< 1
	XAD-4	99	< 1	< 1
Acénaphtène	XAD-2	99	< 1	< 1
	XAD-4	100	< 1	< 1
Fluorène	XAD-2	100	< 1	< 1
	XAD-4	92	8	< 1
Phenanthrène	XAD-2	99	< 1	< 1
	XAD-4	97	3	< 1
Anthracène	XAD-2	83	9	7
	XAD-4	82	18	< 1
Fluoranthène	XAD-2	100	< 1	< 1
	XAD-4	98	2	< 1
Pyrène	XAD-2	100	< 1	< 1
	XAD-4	97	3	< 1
Benz(a)anthracène	XAD-2	100	< 1	< 1
	XAD-4	95	4	1
Chrysène	XAD-2	100	< 1	< 1
	XAD-4	–	–	–

Compte tenu des rendements d'extraction obtenus, les HAP piégés par les résines XAD-2 et XAD-4 semblent plus facilement extractibles que les HAP particulaires. Une seule extraction permet en effet de récupérer en moyenne 95 et 98% des HAP adsorbés par les résines XAD-4

et XAD-2 respectivement. Ces résultats confirment les bons rendements d'extraction généralement obtenus avec ces supports (Loiselle *et al.*, 1991 ; Peters *et al.*, 2000).

IV.2.1.3 Evaluation des pertes de HAP pendant l'étape d'extraction

Le but de cette expérience est d'évaluer le risque de destruction des HAP pendant l'étape d'extraction aux ultrasons. En effet, certains solvants, sous l'effet des ultrasons, sont susceptibles de générer des radicaux $OH^{\cdot}$ et $H^{\cdot}$, responsables de la destruction de HAP (D'Silva, 1990 ; Wheat et Tumeo, 1997). De plus, cette étape, source de chaleur, peut aussi être à l'origine de pertes de HAP par évaporation.

Les pertes résultant de ces deux phénomènes ont été évaluées à partir de cinq solutions de naphtalène contenues dans du dichlorométhane. Les solutions ont été analysées avant et après passage aux ultrasons (30 minutes) et le rendement de récupération est exprimé selon l'équation :

$$Rdt\ récupération = \frac{Quantité\ de\ HAP\ finale}{Quantité\ de\ HAP\ initiale} \qquad \text{(IV.2)}$$

Les résultats sont présentés tableau VI.4.

Tableau IV.4. Taux de récupération du naphtalène après l'étape d'extraction

Nombre d'échantillons	Taux de récupération %	Ecart type %
5	99	6

Aucune perte n'a été constatée dans les conditions d'extraction pratiquées, puisque le rendement de récupération du naphtalène est de 99%. Comme cela a été avancé par certains auteurs, l'importance de la destruction des HAP par les ultrasons dépend du solvant utilisé et de son aptitude à générer des radicaux $OH^{\cdot}$. Dans ces conditions, l'eau en tant que solvant d'extraction doit être à tout prix évitée (D'Silva, 1990) ; au vu des résultats, le dichlorométhane peut être considéré comme un solvant inerte vis à vis des ultrasons.

IV.2.2. Evaluation des étapes de filtration et de concentration

De par la nature de ces deux étapes analytiques, et de par le caractère semivolatile des HAP, la grande majorité des pertes sera induite par volatilisation. Dans cette optique, l'évaluation des différentes étapes analytiques a été effectuée à partir de solutions de naphtalène, qui constitue le HAP le plus volatile. Les rendements obtenus peuvent ainsi être considérés comme minimum pour les autres HAP.

Nous avons veillé à utiliser des volumes initiaux de solvant et des concentrations en HAP proches de celles que nous pourrions obtenir lors d'un prélèvement atmosphérique. De deux à quatre solutions de 200 ml et de concentration $C_{NAP} \cong 25$ µg.L^{-1} ont été préparées pour chacune des étapes. Les solutions ont été analysées avant et après chaque traitement. A l'issu de l'étape de concentration, le volume des échantillons est compris entre 1 et 2 ml. Les résultats, exprimés en rendement de récupération, sont présentés, dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5. Taux de récupération du naphtalène après les étapes de filtration et d'évaporation.

Traitement	Nombre d'échantillons	Taux de récupération %	Ecart type %
Filtration	2	100	_
Concentration	4	100	3

Les rendements moyens des étapes de filtration et de concentration sont de 100%. Compte tenu de l'incertitude analytique qui est de ± 5%, nous pouvons conclure qu'aucune perte significative n'est induite par les différentes étapes pré-analytiques.

IV.3. CONCLUSIONS

Ce chapitre a présenté l'ensemble du protocole analytique mis en œuvre pour quantifier les HAP dans les différentes phases atmosphériques. Compte tenu des rendements d'extraction des différents supports d'adsorption et des taux de récupération des HAP au cours des différentes étapes analytiques, aucun facteur correctif ne sera appliqué à nos résultats pour la suite de l'étude. La gamme de concentrations précisément quantifiables par HPLC-fluorimétrie (0,5 à 100 µg.L^{-1}) nous permet de considérer que le protocole analytique est approprié pour l'analyse d'échantillons atmosphériques. L'acénaphtylène, unique HAP ne fluorescant que très faiblement, a été exclu de notre étude.

V. VALIDATION DU TUBE DENUDER : DEVELOPPEMENT ET EVALUATION DU BANC A PERMEATION

V.1. OBJECTIFS

La détermination des rendements de piégeage de la phase gazeuse par le tube denuder en conditions contrôlées de laboratoire nécessite de disposer d'un flux de gaz étalon, et de pouvoir moduler les paramètres expérimentaux (température, humidité, concentration en gaz étalon, débit) susceptibles d'influencer la collecte.

La méthode qui consiste à utiliser des gaz étalon conditionnés en bouteille est largement répandue pour les composés organiques volatiles. Toutefois, cette méthode n'est pas encore disponible pour les HAP, et plus généralement pour les composés organiques semivolatiles, principalement en raison de la très faible volatilité de ces composés, ainsi que de l'incertitude sur les concentrations, qui serait due aux pertes par adsorption sur les parois.
De ce fait, l'étape de validation du piégeage de la phase gazeuse par le tube denuder a nécessité la mise au point d'un dispositif expérimental permettant de générer un gaz de référence.

On divise généralement les méthodes de production de gaz étalon en deux grandes catégories, les méthodes statiques et les méthodes dynamiques (Baratt, 1981).
Les **méthodes statiques** consistent à placer une substance étalon (solide ou liquide), en quantité connue dans une enceinte inerte de volume connu, puis à l'évaporer par chauffage. Ces méthodes sont simples à mettre en œuvre mais présentent quelques inconvénients, dont la courte durée de vie des volumes de gaz ainsi calibrés. En effet, des pertes de composé peuvent se produire sur les parois de l'enceinte, qui présentent un fort rapport Surface/Volume.
Les **méthodes dynamiques** sont basées sur la sublimation (ou l'évaporation) en continu d'un solide (ou liquide) qui charge ainsi un flux d'air propre et régulier passant à proximité de l'étalon. Elles présentent plusieurs avantages :

- La production de gaz étalon est continue, permettant d'effectuer de nombreux tests dans des conditions identiques,
- Les pertes par adsorption sur les parois du système n'ont pas d'influence sur les concentrations dans le flux gazeux, une fois que l'équilibre adsorption/désorption de la substance étalon sur les parois est établi.

Ces propriétés nous ont fait préférer la méthode dynamique pour la validation de la méthode de prélèvement des HAP gazeux par le tube denuder.

Ce chapitre décrit le montage expérimental mis en place au laboratoire pour disposer d'un gaz étalon généré en continu. Ce générateur de gaz étalon doit répondre aux objectifs de l'étude : il doit nous permettre de réaliser des expériences répétées sur le tube denuder, avec un gaz de référence connu et constant dans le temps. De plus, les paramètres environnementaux à tester (température, humidité, concentration…) doivent pouvoir être contrôlés et modifiés dans une large gamme.

V.2. DESCRIPTION DU GENERATEUR DE GAZ ETALON

Le montage du générateur dynamique de gaz étalon est présenté sur la figure V.1.

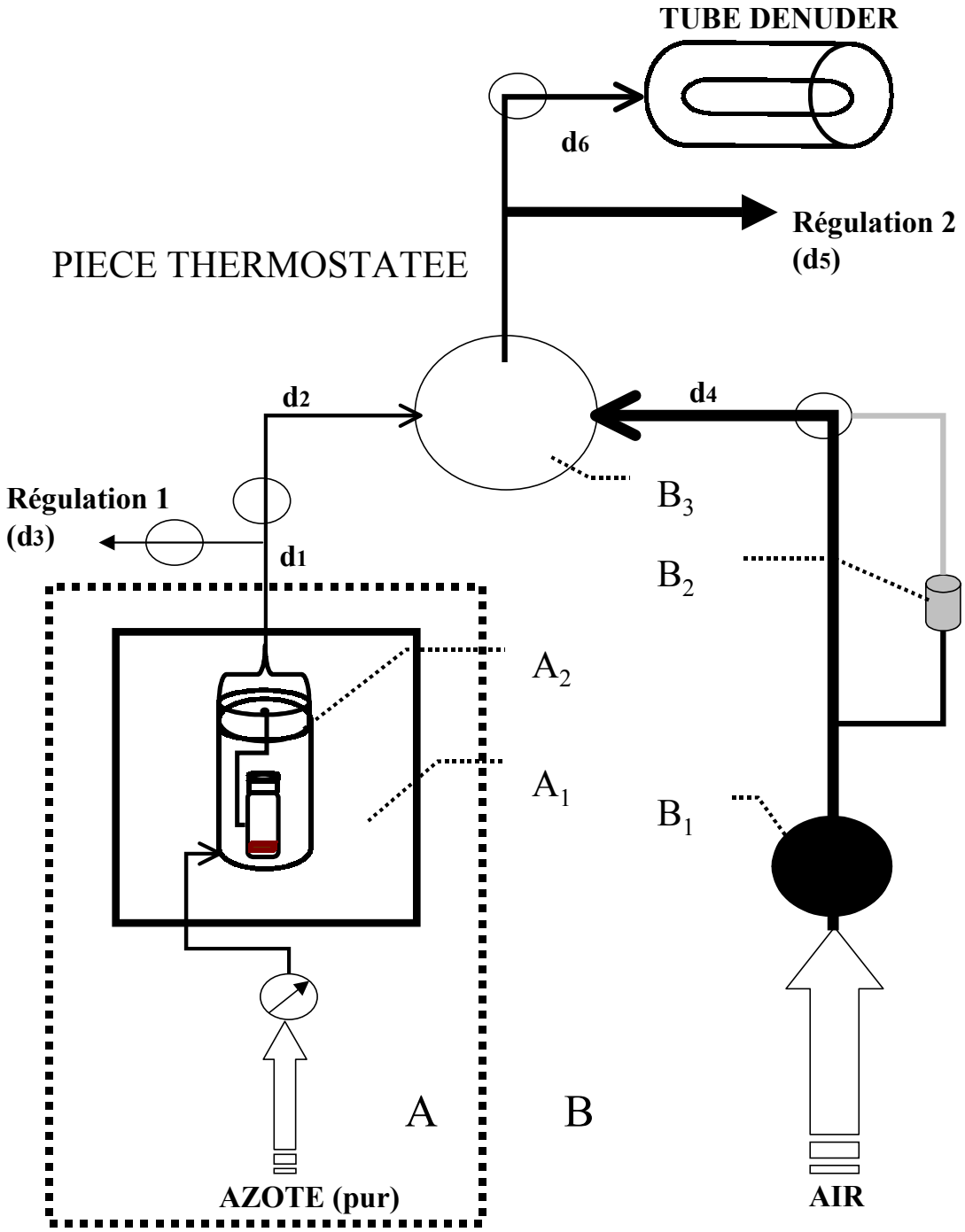


Figure V.1. Montage du générateur de gaz étalon (**A**, système de perméation, avec A_1 : bain thermostaté et A_2 : système de perméation ; **B**, équipement périphérique, avec, de d_1 à d_6 : flux gazeux, B_1 : cartouche de purification d'air à base de charbon actif et de résine XAD-2, B_2 : barboteur d'eau, B_3 : chambre de mélange). Les épaisseurs des traits reflètent l'ordre de grandeur des débits pratiqués.

Il se compose de deux parties : (**A**) le système de perméation, qui par chauffage d'HAP solide permet de générer un flux de HAP gazeux constant dans le temps et connu précisément, et (**B**) l'équipement périphérique qui permet de contrôler les paramètres, température, d'humidité, ainsi que la dilution du gaz étalon.

- Le système de perméation A (cellule de perméation + enceinte en verre)

Le système de perméation comprend une cellule de perméation (**A_2**), constituée d'un flacon en verre contenant le composé solide (ou liquide) à évaporer (figure V.2.). Cette cellule de perméation est fermée à son extrémité par une membrane semi-poreuse en PTFE (membrane Durieux en PTFE, de taille de pore de 10-15 µm et de 0,012 cm d'épaisseur).

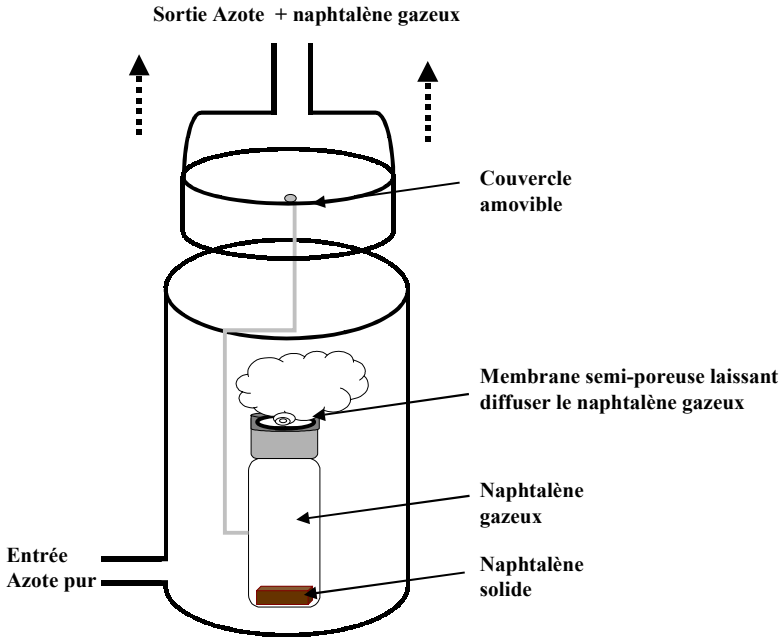


Figure V.2. Schéma du système de perméation.

Dans la cellule de perméation, un équilibre s'établit entre la phase solide et la phase gazeuse. La phase solide étant en large excès, la concentration en phase gazeuse ne dépendra que de la pression de vapeur saturante du composé étudié à la température de travail. En raison de la grande sensibilité de la pression de vapeur aux variations de température, cette dernière devra être maintenue rigoureusement constante (variations de l'ordre de ± 0,02 °C) pendant toute la durée d'une expérience.

La cellule de perméation est placée dans une enceinte en verre balayée par un flux régulier d'azote. Sous l'effet de la différence de concentration entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule de perméation, les molécules de gaz formées diffusent au travers de la membrane

semi-poreuse pour atteindre l'enceinte en verre. La vitesse de diffusion est directement proportionnelle aux différences de concentrations de part et d'autre de la membrane. Cette différence de concentration peut être considérée comme constante dans le temps car :

- La concentration dans la cellule de perméation est constante (fraction solide en excès). La régularité du dispositif est assurée en plaçant le système à perméation dans un bain thermostaté (**A_1**) à ± 0.02°C,
- La concentration hors de la cellule de perméation est maintenue constante par le flux d'azote, contrôlé à l'aide de débitmètres à flux massique (± 1,5% pleine échelle).

Ainsi, un flux contenant des molécules gazeuses de HAP à concentration constante est obtenu en sortie du système à perméation.

La concentration de HAP gazeux en sortie du système de perméation est déterminée directement à partir de la perte de masse (Δm) de la cellule de perméation (déterminée par pesée, au centième de milligramme, à l'aide d'une électrobalance Cahn 1000 vacuum, masse maximale 100 g ; précision ± 0,01mg), correspondant à la masse de HAP sublimée :

$$C_{HAP} = \frac{\Delta m_{HAP}}{Vol} = \frac{\Delta m_{HAP}}{\Delta t \times d_1} \qquad \text{(V.1)}$$

où C_{HAP} (µg.L^{-1}) est la concentration de HAP en sortie du banc à perméation, Δm_{HAP} (µg) est la perte de masse de la cellule à perméation, et Vol (L) le volume du gaz vecteur passé dans le banc à perméation, calculé à partir de l'intervalle de temps entre les deux pesées Δt (min), et de d_1 (L.min^{-1}).

En raison de sa grande sensibilité, la balance est étalonnée avant et après chaque pesée.

- L'équipement périphérique (B)

L'équipement périphérique nous permet de contrôler la température de travail du tube denuder, l'humidité de l'air, ainsi que la dilution du gaz étalon.

Comme indiqué précédemment, la concentration en gaz étalon est directement reliée à la température du bain thermostaté. Cette concentration peut donc être modifiée par action sur ce paramètre. Toutefois, un délai d'une semaine au moins est ensuite nécessaire à la vérification de la stabilisation de l'ensemble du dispositif (l'équilibre entre la phase gazeuse et les parois

de l'ensemble du dispositif) après chaque changement de température. Pour éviter ces délais, la température du bain est maintenue contante au cours des différentes expériences, et la concentration est modifiée par un système de dilution en sortie du banc à perméation. Cette dilution a lieu d'une part grâce à un split en sortie du banc à perméation qui permet d'évacuer directement une partie du flux gazeux (d_3) et de diriger l'autre partie (d_2) vers la chambre à mélange **(B_3)**, et d'autre part par l'apport dans la chambre à mélange d'air de dilution (d_4) préalablement purifié (cartouche de mélange XAD-4/charbon actif) **(B_1)**. L'homogénéisation de ces deux flux d_2 et d_4 est effectuée dans la chambre à mélange (volume de 1 litre). La concentration désirée est obtenue en faisant varier les proportions des débits d_4, d_2 et d_3, contrôlés par des débitmètres massiques. A la sortie de la chambre à mélange, un second split permet de diriger une partie du flux (d_6) vers le tube denuder et d'évacuer le complément (d_5). Le débit de prélèvement du tube (d_6) est également contrôlé par un débitmètre massique.
Les conditions d'humidité variées (de 30 à 90% d'humidité relative) sont obtenues en mélangeant de l'air sec et de l'air saturé en eau. L'air saturé en eau est obtenu en faisant passer une partie de l'air de dilution au travers d'un barboteur rempli d'eau (B_2) maintenu à une température supérieure de 5°C à la température du flux d'air.
La température de travail du tube denuder est contrôlée en plaçant l'ensemble du système dans une pièce thermostatée. Le thermostat permet de varier la température pour une gamme comprise entre 5 et 39 °C. Les conditions d'humidité et de température du flux gazeux sont constamment contrôlées par un thermohygromètre (Dostmann electronic, modèle série P570).

- Choix du composé gazeux étalon : le Naphtalène

Dans le cadre de la présente étude, l'étalonnage du tube denuder sera effectué sur le naphtalène. En choisissant ce composé, nous nous plaçons dans les conditions les plus défavorables pour le tube denuder puisque le naphtalène est le HAP le plus volatile parmi les 16 HAP désignés comme polluants prioritaires par l'US EPA (Cf. chapitre I.3). C'est donc le composé le plus susceptible d'être revolatilisé sous l'effet du flux d'air, une fois piégé sur les parois du tube denuder. Ces caractéristiques sont confirmées par les observations de Gundel (Gundel *et al.*,1995b) qui voyait l'efficacité de piégeage d'un tube denuder pour des composés gazeux augmenter avec leur masse moléculaire, et avec la diminution de leurs pressions de vapeur. De plus, compte tenu du principe de fonctionnement de notre générateur de gaz étalon, l'utilisation du plus volatile des HAP nous permet d'obtenir des pertes de masse précisément mesurables sur un intervalle de temps réduit (2 jours). La température du bain thermostaté est fixée à 30,1 ± 0,02 °C, et l'humidité relative au sein de notre cellule de

perméation est de 0%. Ces conditions ont été choisies afin d'avoir une perte de masse de la cellule de perméation de 1 mg en un temps réduit (deux jours). En tenant compte des débits de dilutions possibles, la concentration en entrée du tube denuder s'étend de 0,3 à 30 ppb, ce qui représente une gamme simulant les concentrations atmosphériques et les concentrations à l'émission.

Enfin, pour ces tests en laboratoire, le naphtalène permet de se placer dans des conditions de sécurité satisfaisantes puisque ce composé est de toxicité modérée (Cf. chapitre I.4.).

V.3. PERFORMANCES DU GENERATEUR DE GAZ ETALON

Les deux exigences concernant l'utilisation du générateur de gaz étalon pour l'étalonnage du tube denuder sont : un flux de HAP gazeux constant en sortie du système de perméation, et une concentration en naphtalène gazeux après dilution, précisément connue. Ces deux critères ont été testés.

V.3.1. Stabilité du flux de gaz étalon en sortie du système de perméation

Le suivi de la masse de la cellule de perméation au cours du temps (figure V.3.) permet de surveiller la stabilité du gaz étalon en sortie du système à perméation. En effet, les pertes de naphtalène dans la cellule de perméation correspondent à la quantité de naphtalène qui s'est sublimée, et qui a diffusé au travers de la membrane semi-poreuse avant d'être entraînée par le flux d'azote vers le reste du montage.

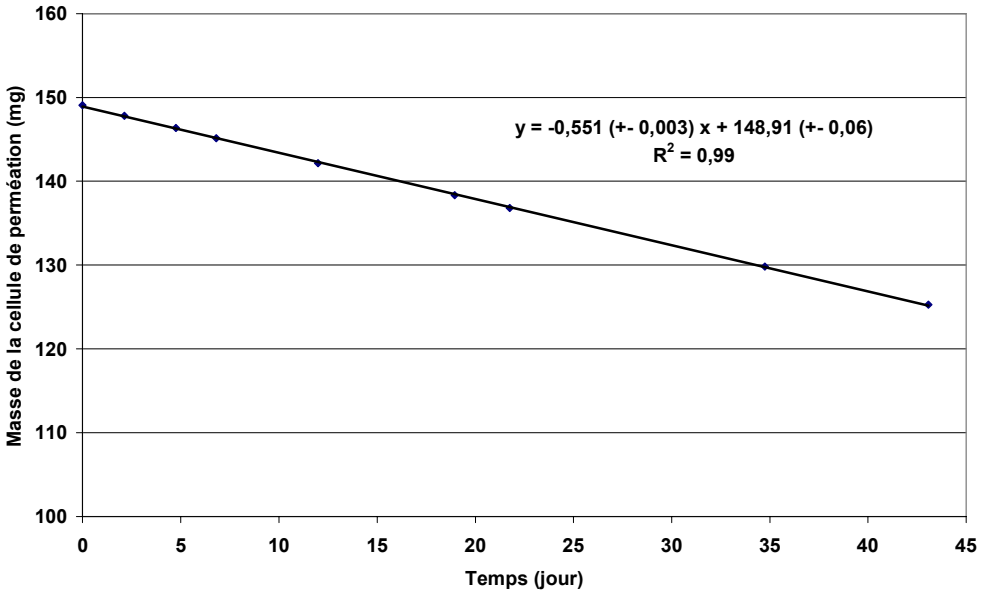


Figure V.3. Suivi de la vitesse de sublimation du naphtalène ($mg.min^{-1}$) sur une période de 45 jours. Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur la double pesée.

D'après les résultats, les pertes de masse sont parfaitement régulières au cours du temps, ce qui démontre une production constante de naphtalène gazeux en sortie de la cellule de perméation. Les paramètres régissant la production de naphtalène gazeux (température du bain thermostaté et débit de perméation total) sont donc correctement contrôlés.

V.3.2. Concentration en naphtalène après dilution

Afin de vérifier le bon fonctionnement de l'ensemble du dispositif, nous avons connecté deux tubes denuder en série au montage (figure V.1) sur des périodes répétées de 12 heures à 33°C. Les quantités théoriquement injectées ont été alors comparées aux quantités collectées par les deux pièges. Il est admis que la totalité du naphtalène gazeux injectée est piégée dans sa totalité par les deux tubes, puisque la quantité de naphtalène collectée par le second denuder représente moins de 10% de la quantité de naphtalène collectée par le premier.

Les quantités de naphtalène injectées dans le tube denuder pendant un test sont calculées à partir de la concentration de naphtalène après dilution en amont de la chambre à mélange et du volume prélevé sur la durée du test, à l'aide de l'équation suivante :

$$Q_i = C_{HAP} \times F_{dilution} \times t_{test} \times d_6 = \frac{\Delta m}{\Delta t \times d_1} \times F_{dilution} \times t_{test} \times d_6 \qquad \text{(V.2)}$$

Où Q_i correspond à la quantité de naphtalène injectée (µg), Δm est la perte de masse de la cellule de perméation entre les deux pesées (µg), Δt est l'intervalle de temps entre les deux pesées (min), et $F_{dilution}$ est le facteur de dilution appliqué au flux gazeux (calculé à partir des débits d_1, $d_2$et d_4), t_{test} est la durée du prélèvement (min), et d_6 le débit de prélèvement ($L.min^{-1}$).

L'incertitude associée à Q_i va dépendre des incertitudes associées à Δm, Δt, $F_{dilution}$, t_{test}, d_1 et d_6.

L'utilisation de matériel de précision va nous permettre de réduire l'incertitude associée à cette valeur :

- L'incertitude liée à la pesée Δm est la source d'erreur prépondérante dans le système, car l'écart de masse entre les pesées est très faible (1 mg). L'utilisation d'une balance au 1/100ème de mg nous permet d'avoir une incertitude relative sur la perte de masse entre deux pesées inférieure à 3%,

- Les incertitudes liées à Δt et t_{test} sont négligeables, puisque l'intervalle de temps entre les deux pesées est de l'ordre quelques secondes, comparé aux intervalles de temps de Δt (48 heures) et t_{test} (3 heures),
- L'incertitude sur les débits d_1 et d_6, ainsi que sur $F_{dilution}$,, vont dépendre de la précision des débitmètres massiques. En utilisant les données du constructeur (précision de 1,5% pleine échelle), les incertitudes sur d_1 et d_6 sont comprises entre 1,5 et 3%, tandis que l'incertitude sur la dilution est comprise entre 3 et 5%, selon le réglage des débits.

Dans ces conditions, une incertitude de 15% sur Q_i semble raisonnable pour englober l'ensemble des incertitudes expérimentales.

La quantité Q_1 collectée par les deux tubes est déterminée par analyse, après extraction. L'incertitude qui y est associée est de ±5%.

Les résultats de la comparaison sont présentés figure V.4. Les incertitudes expérimentales résultant de Q_1 et Q_i sont représentées par les barres d'erreur.

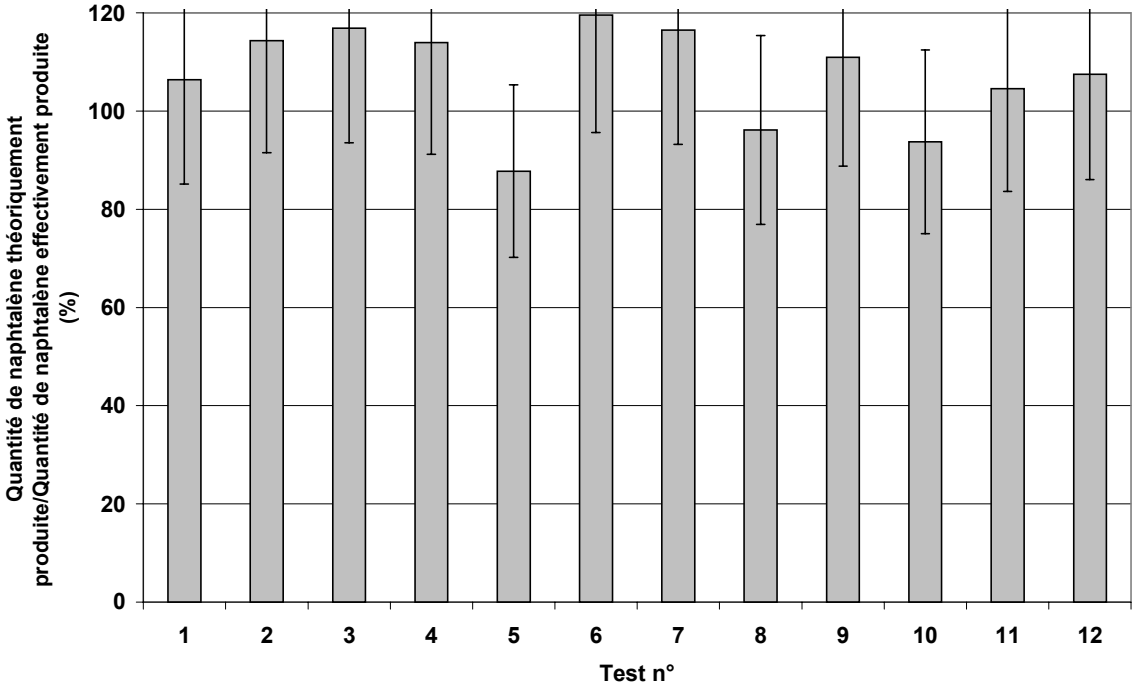


Figure V.4. Comparaison de la quantité de naphtalène générée et de la quantité de naphtalène collectée par deux tubes denuder en série (12 tests). Les résultats sont exprimés en terme pourcentage de naphtalène effectivement collecté.

Pour l'ensemble des tests, les quantités de naphtalène théoriquement générées et celles effectivement générées sont comparables aux incertitudes près. On peut donc admettre que

dans les conditions expérimentales testées, la concentration de naphtalène au sein du montage, calculée à partir du flux de naphtalène gazeux, et de la dilution réalisée, est correctement connue.

V.3.3. Domaine de conditions expérimentales couvertes par le générateur de HAP gazeux

Afin d'effectuer un étalonnage du tube denuder le plus complet possible, la gamme de conditions expérimentales (température, humidité, concentrations en HAP gazeux) rencontrées dans l'environnement doit pouvoir être simulée lors des expérimentations. La gamme de conditions produite par le générateur de gaz étalon est récapitulée dans le tableau V.1.

Tableau V.1. Gamme de conditions expérimentales couvertes par le générateur de gaz étalon expérimental.

Paramètres	Gamme couverte par le montage
Température (°C)	5-40
Humidité (HR %)	10-90
Concentration de naphtalène (ppb)	0,3-30
Débit de prélèvement ($L.min^{-1}$)	0-5

Cette gamme couvre les conditions de prélèvement généralement rencontrées pour des prélèvements d'air ambiant comme pour des prélèvements à l'émission. La gamme de concentration précisée dans le tableau V.1 correspond à une température du bain thermostaté de 30,1°C. Cette gamme peut être élargie si nécessaire en agissant sur la température du bain.

V.4. ETALONNAGE ABSOLU ET RELATIF DU TUBE DENUDER

Le calcul du rendement de piégeage absolu Rdt_{absolu} du tube denuder est réalisé en comparant la quantité de naphtalène produite par le banc à perméation et introduite dans le tube, avec la quantité de naphtalène effectivement piégée. Ce rendement (Rdt_{absolu}) est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$Rdt_{absolu}\ (\%) = \frac{Q_l}{Q_i} \times 100 \qquad \text{(V.3)}$$

où Q_i et Q_1 sont respectivement les quantités introduites dans le tube et effectivement piégées par le tube denuder.

Le calcul du rendement de piégeage relatif ($Rdt_{relatif}$) du tube est réalisé en plaçant deux tubes denuder annulaires identiques en série, et en comparant les quantités de naphtalène piégées par les deux tubes suivant l'équation :

$$Rdt_{relatif}\ (\%) = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \qquad \text{(V.4)}$$

Où Q_1 et Q_2 sont respectivement les quantités de naphtalène piégées sur le premier et le second tube denuder. Cette méthode ne nécessitant pas de connaître les concentrations en HAP, elle permettra de déterminer le rendement de piégeage même si le dispositif complet n'est pas encore stabilisé.

L'incertitude sur la détermination du rendement de piégeage absolu va résulter de l'incertitude sur les quantités de naphtalène produites et introduites dans le tube, et de l'incertitude sur la mesure analytique des quantités de naphtalène piégées par le tube denuder. Compte tenu des incertitudes précédemment discutées, l'incertitude sur le rendement de piégeage absolu est donc comprise entre 10 et 15%.

L'incertitude sur le rendement de piégeage relatif résulte des incertitudes sur la détermination analytique des quantités de composé piégés sur les deux tubes denuder en série. Elle est donc de 10%.

V.5. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre a donc été présenté le générateur dynamique de gaz de référence que nous avons mis au point et testé pour valider l'étape de piégeage de la phase gazeuse par le tube denuder. D'après les résultats obtenus, ce montage expérimental répond aux exigences fixées, qui étaient de disposer d'un flux gazeux de HAP, stable et connu, ainsi que de pouvoir contrôler l'ensemble des paramètres susceptibles d'influer sur le rendement de piégeage, dans une gamme assez large pour couvrir la gamme de conditions expérimentales rencontrées lors de prélèvements atmosphériques réels.

VI. VALIDATION DU TUBE DENUDER : 1. DETERMINATION DES RENDEMENTS DE PIEGEAGE DE LA PHASE GAZEUSE

Ce chapitre décrit l'ensemble des tests effectués pour valider les performances du tube pour le piégeage de la phase gazeuse. L'objectif est de préciser les conditions expérimentales dans lesquelles le tube denuder annulaire va piéger les HAP gazeux avec une efficacité maximale.

VI.1. METHODOLOGIE

La méthodologie utilisée consiste à étudier séparément les principaux paramètres susceptibles d'influer sur le rendement de piégeage des HAP gazeux, afin de distinguer l'effet individuel de chacun d'entre eux. Cela a nécessité :

- Des tests en laboratoire (à l'aide du générateur dynamique de HAP gazeux), pour mesurer l'effet individuel des paramètres environnementaux (température, humidité, et concentration en HAP gazeux) et des conditions de prélèvement (temps de séjour du flux échantillonné dans le tube denuder, et durée du prélèvement),
- Des prélèvements d'échantillons atmosphériques réels, pour étudier l'effet spécifique de la matrice environnementale (effet de compétition entre les HAP gazeux et d'autres espèces gazeuses organiques).

VI.2. CONDITIONNEMENT DES TUBES DENUDER

VI.2.1. Tubes denuder utilisés

Deux versions de tubes denuder ont été utilisées pour les tests de validation : un tube denuder en version multi-annulaire (8 espaces annulaires, University Research Glassware-2000-30CF), pour les prélèvements d'échantillons atmosphériques, et des tubes denuder en version mono-annulaire pour les tests en laboratoire (figure VI.1 et tableau VI.1.). En effet, les tests en laboratoire étaient difficilement réalisables sur le tube multi-annulaire, en raison des importants flux de gaz étalon (1 à 2 $m^3.h^{-1}$) que cela aurait nécessité. C'est pourquoi des tubes mono-annulaires, reproduisant parfaitement les conditions de prélèvement du tube multi-annulaire (temps de séjour du flux échantillonné, épaisseur des tubes), mais permettant de réduire les débits à des valeurs comprises entre 3 et 5 $L.min^{-1}$ ont été utilisés. Les principales caractéristiques de l'échantillonnage avec les différents tubes denuder sont récapitulées, dans le tableau VI.2. Les versions mono-annulaires ont été spécifiquement fabriquées (figure VI.1), à partir de tubes de verre dépolis, comme préconisé par Gundel et al. (1995b). Ce matériau

facilite la fixation de la résine XAD-4 sur les parois. Toutes les dimensions (longueur et diamètre) des tubes denuder (tableau VI.1) ont été fixées à partir des calculs théoriques développés par Possanzini et al (1983) et Winiwarter (1989). Dans le cas du tube mono-annulaire, deux tubes dépolis sont nécessaires pour le constituer : le tube de plus petit diamètre (3,2 cm) est plein et constitue le tube central, tandis que le deuxième tube, de plus grand diamètre (3,4 cm) est creux. L'assemblage concentrique des deux tubes forme ainsi un espace annulaire de 1 mm au travers duquel passe l'air à échantillonner.

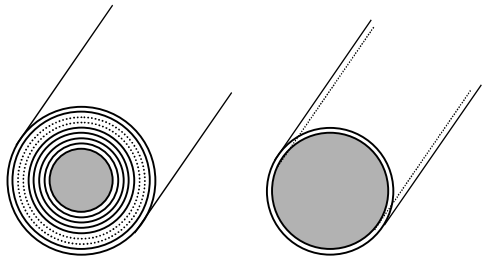


Figure VI.1. Coupe des tubes denuder a) multi-annulaire (8 espaces annulaires) et b) mono-annulaires. L'espace annulaire des prototypes mono-annulaires est constitué par les deux tubes en pointillé.

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

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

Tableau VI.2. Caractéristiques d'échantillonnage des différents tubes denuder annulaires.

Tube denuder	Longueur (cm)	Débit ($cm^3.s^{-1}$)	Temps de résidence (s)	Surface d'adsorption (cm^2)	Quantité de résine XAD-4 utilisée (mg)
Mono-annulaire	30	80	0,73	620	50
Mono-annulaire	35	50	0,39	720	50
Multi-annulaire	28,5	280	0,84	3540	250
Multi-annulaire	28,5	560	0,42	3540	250

VI.2.2. Traitement de la résine XAD-4

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

- ***Broyage*** **:** La résine est broyée grâce à l'utilisation d'un broyeur planétaire (Retsch GmbH)). Cet appareil permet d'obtenir une granulométrie minimale théorique de 1 µm. Les conditions de broyage sont les suivantes :

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

La résine à l'issu de cette opération est une poudre très fine de diamètre inférieur à 10 µm.
Cette opération a pour but d'augmenter la surface spécifique de la résine. En considérant le rapport surface/volume de particules de résine broyées (5 µm) et non broyées (1 mm), l'opération de broyage permet d'augmenter d'un facteur 100 la surface des particules de la

résine (Gundel et Lane, 1999). De plus, la poudre ainsi obtenue est bien mieux répartie et retenue sur les parois dépolies du tube.

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

Dans un premier temps, plusieurs cycles de nettoyage au Soxhlet (acétone, acétonitrile, dichlorométhane) conformément aux recommandations de ces auteurs, ont été réalisés pour évacuer une fraction importante des contaminants. La résine est ensuite passée et aux ultrasons (cyclohexane) pour éliminer la fraction restante. Entre chaque cycle de nettoyage, le solvant est renouvelé après avoir été séparé de la résine par ultracentrifugation (Hettish universal, 3200 $tours.min^{-1}$). De nombreux cycles de nettoyage sont nécessaires pour obtenir un blanc acceptable, c'est à dire une résine dont les niveaux de contaminants sont complètement négligeables comparés aux quantités piégées lors des prélèvements. La résine nettoyée est ensuite séchée sous flux d'azote (figure VI.2). Pour accélérer le séchage, la résine est placée dans un bain thermostaté (température de 40-50°C). La propreté de la résine ainsi nettoyée est régulièrement vérifiée.

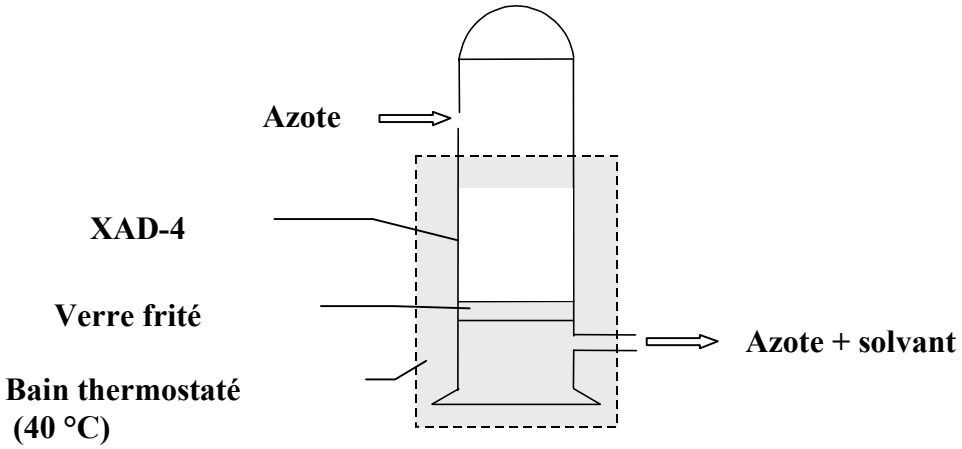


Figure VI.2. Protocole de séchage de la résine XAD-4, après traitement.

VI.2.3. Application de la résine XAD-4 sur les parois du tube

La quantité de résine appliquée sur les tubes denuder est fonction de la surface totale formée par les parois des tubes denuder (tableau VI.3.). Pour les tubes mono-annulaires, la quantité est de 50 mg tandis que pour les tubes multi-annulaires, celle-ci est de 250 mg. Cette quantité a été déterminée à partir des travaux de Gundel *et al.* (1995b). Avant d'être appliquée sur les parois intérieures du tube, la résine est mise en solution dans de l'hexane à raison de 10 $mg.ml^{-1}$ et homogénéisée aux ultrasons pendant 5 minutes. Le mélange est alors réparti dans tout le tube par rotation et renversement des extrémités (bouchon Téflon) (figure VI.3). Régulièrement, le mélange est récupéré dans un bêcher tandis que le tube denuder est séché par un flux d'azote.

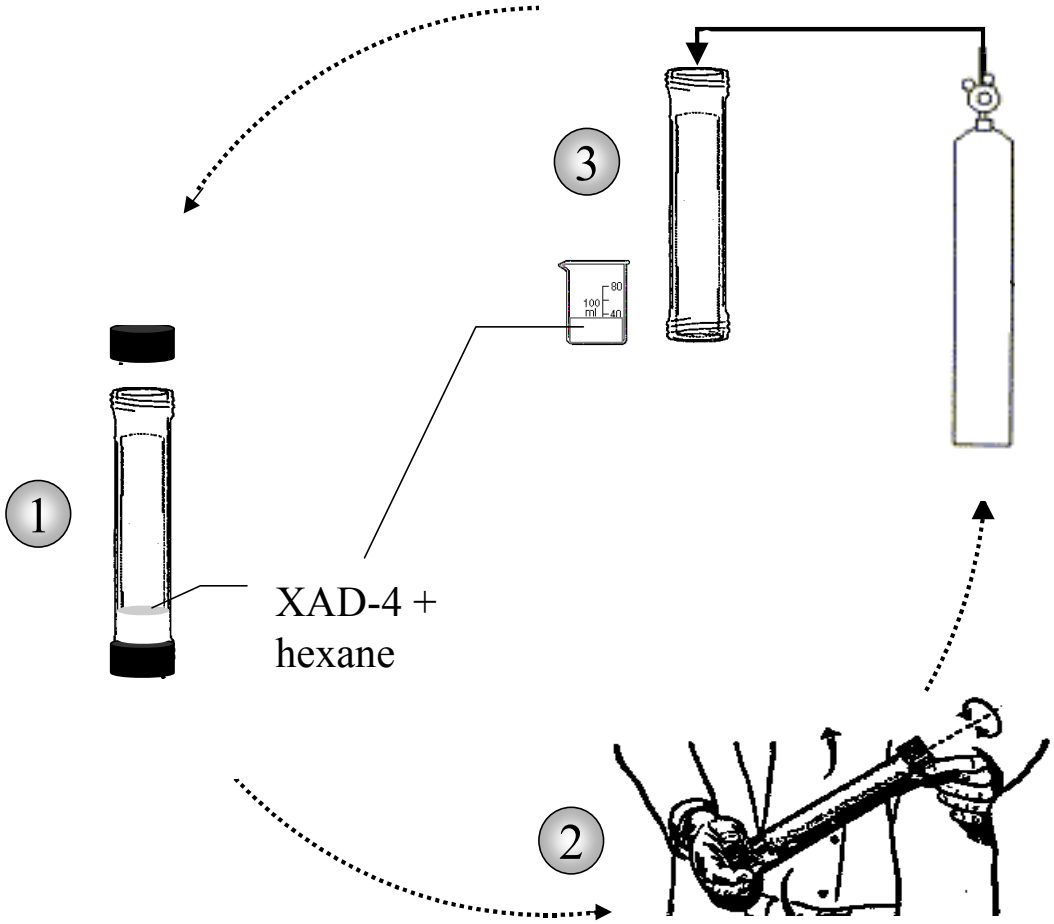


Figure VI.3. Schéma d'application de la résine XAD-4 sur les parois du tube denuder.

L'opération d'application de la résine sur les parois du tube et de séchage est répétée jusqu'à ce que la totalité de l'hexane soit évaporée. Un flux d'azote est alors passé dans le tube pendant une minute afin d'éliminer toutes les particules de résine trop faiblement adsorbées.
La quantité de résine effectivement adsorbée est déterminée après utilisation du tube pour un prélèvement, extraction, et filtration de l'extrait. La quantité de résine récoltée sur la membrane filtrante est considérée comme étant la quantité de résine réellement adsorbée sur les tubes. Avant d'être pesée, la résine est placée sous étuve pour éliminer les traces de solvant (60 °C, 2 heures).

VI.3. RESULTATS DES TESTS REALISES AVEC LE GENERATEUR DE GAZ ETALON

Le Tableau VI.3. récapitule l'ensemble des expérimentations réalisées sur le tube denuder avec le générateur de HAP gazeux.

Tableau VI.3. Récapitulatif des expérimentations réalisées en laboratoire avec le générateur de gaz étalon

Variables **Paramètre étudié**	Durée de prélèvement	Concentration de naphtalène	Longueur du tube	Temps de séjour du flux d'air	Température	Humidité relative
1) Concentration HAP gazeux	12 h	Variable, jusqu'à saturation du tube	35 cm	0,73 s	9 ± 1 °C 20 ± 1 °C 39 ± 1 °C	30 ± 5 %
2) Température	12 h	Variable jusqu'à saturation du tube	35 cm	0,73 s	9 ± 1 °C 20 ± 1 °C 39 ± 1 °C	30 ± 5 %
3) Humidité	12 h	Constante (limite de saturation du tube)	30 cm	0,39 s	33 ± 1 °C	30 ± 5 % 70 ± 5 % 90 ± 5 %
4) Débit de prélèvement	12 h	Variable jusqu'à saturation du tube	35 cm 30 cm	0,39 s 0,73 s	33 ± 1 °C	30 ± 5 %
5) Durée de prélèvement	3 h 6 h 12 h 24 h	Constante (limite de saturation du tube)	30 cm	0,39 s	33 ± 1 °C	30 ± 5 %

VI.3.1. Effet de la concentration en HAP gazeux sur l'efficacité de piégeage du tube denuder : Détermination de la capacité massique de saturation du tube denuder

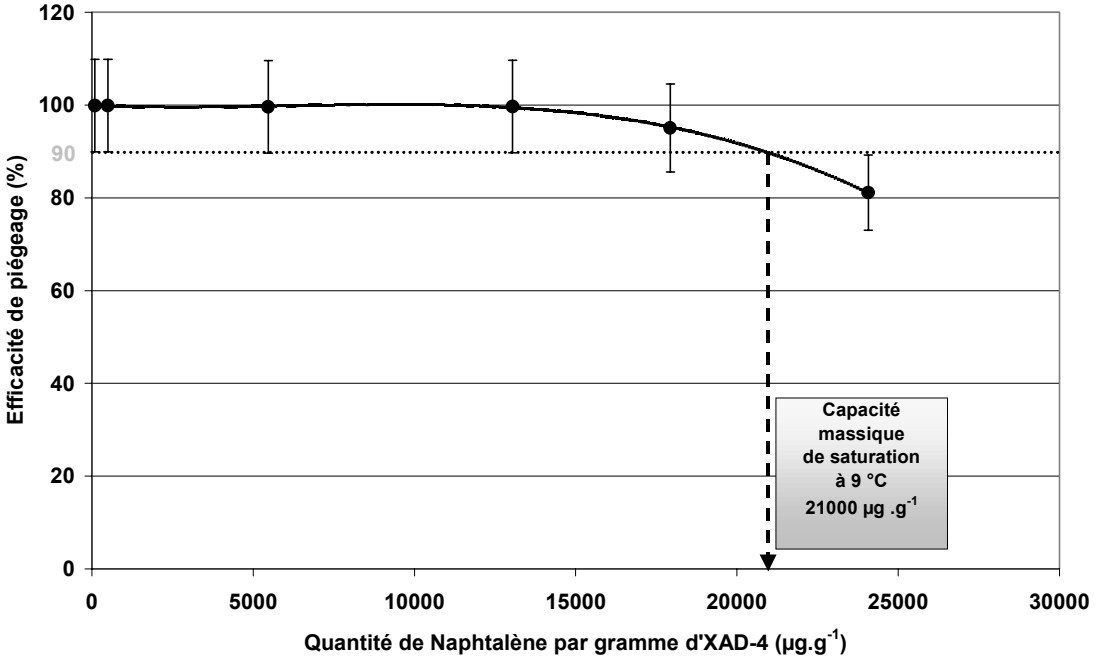


Figure VI.4. Etude de l'efficacité de piégeage de la phase gazeuse (naphtalène) par le tube denuder en fonction de la concentration en naphtalène gazeux (à 9°C, 30% HR, temps de séjour de 0,73 secondes, et durée de prélèvement de 12 heures).

La capacité massique de saturation d'un piège comme le tube denuder correspond à la valeur limite de la quantité de composé adsorbé, au-delà de laquelle son efficacité de piégeage diminue. Nous avons déterminé la capacité massique de saturation du tube denuder en injectant des quantités croissantes de HAP au cours de tests successifs, et en mesurant les efficacités de piégeage correspondantes. La figure VI.4. présente les résultats expérimentaux obtenus à 9°C ± 1, 30% ± 5 d'humidité relative, pour une durée de prélèvement de 12 heures, et un temps de séjour de 0,73 s. Pour une capacité massique inférieure à 21000 µg de naphtalène par gramme d'XAD-4 (µg.g^{-1}d'XAD-4), l'efficacité de piégeage est de 100% et reste constante aux incertitudes expérimentales près, comme le prévoient les modèles. Par contre, au-delà de 21000 µg.g^{-1}d'XAD-4, l'efficacité de piégeage diminue significativement. La divergence avec les modèles théoriques qui apparaît ici, provient du fait que les modèles considèrent que l'adsorbant a une capacité d'adsorption illimitée. Cette hypothèse est vraie pour des petites quantités de naphtalène piégées (en dessous de 21000 µg.g^{-1}d'XAD-4), parce que le nombre de sites d'adsorption est grand comparé à la quantité de HAP à piéger. Elle

n'est plus valable au-delà de 21000 µg.g^{-1}d'XAD-4, du fait de la saturation de nombreux sites d'adsorption. Toutefois, la capacité massique de saturation obtenue à 9°C ne représente pas un facteur limitant pour les performances du tube denuder lors de prélèvements atmosphériques. Considérant un volume maximum d'air échantillonné de 12 m^3, (débit de prélèvement de 1 m^3.h^{-1} pendant 12 heures), une concentration totale de HAP gazeux de 500 ng.m^{-3} (moyenne haute des niveaux atmosphériques, selon Lewis et Coutant, 1999), et une quantité de XAD-4 de 500 mg appliquée au tube denuder, la quantité de naphtalène piégée sur les tubes à l'issu du prélèvement atmosphérique serait de 12 µg de naphtalène par gramme d'XAD-4, ce qui est considérablement inférieur à la capacité massique de saturation. Par contre, dans le cas de prélèvements d'environnement très pollués, tels que des prélèvements directs à l'émission, la capacité massique de saturation peut représenter un facteur limitant de l'efficacité de piégeage.

VI.3.2. Effet de la température sur l'efficacité de piégeage du tube denuder

Nous avons déterminé la capacité massique de saturation du tube denuder à différentes températures 9°C (± 1), 20°C (± 1), 33°C (± 1) et 39°C (± 1), pour une durée de prélèvement de 12 heures, 30% d'humidité relative et un temps de séjour de 0,73 s. Les résultats sont présentés sur la figure VI.5.

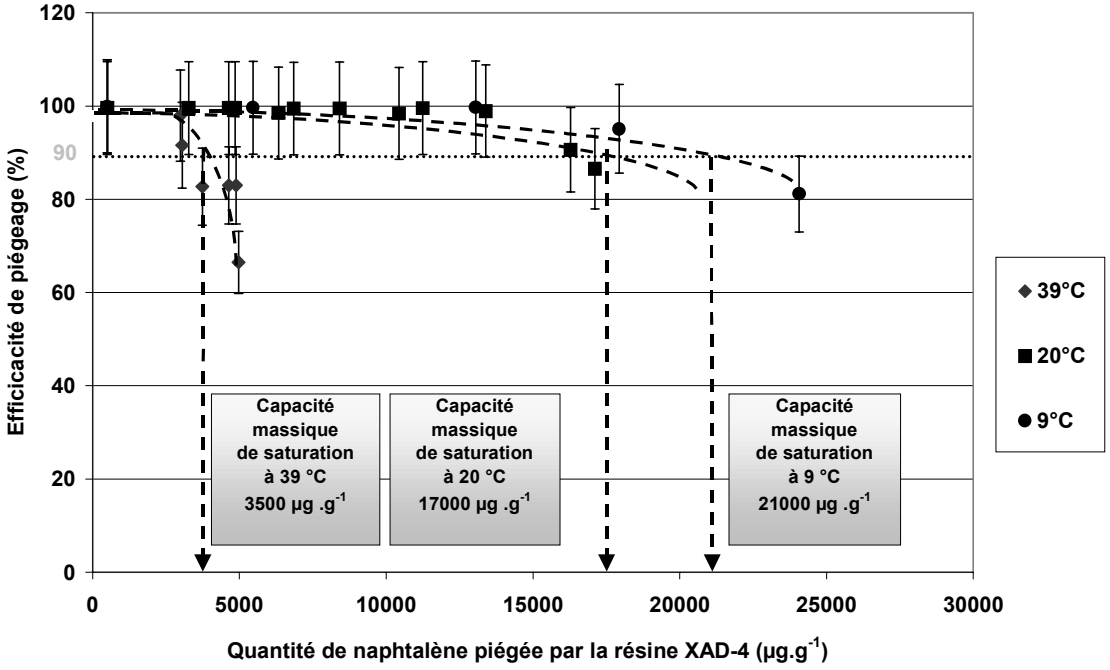


Figure VI.5. Etude de l'efficacité de piégeage de la phase gazeuse par le tube denuder en fonction de température (à 30% HR, temps de séjour de 0,73 secondes, et durée de 12 heures).

Pour des raisons de lisibilité du graphique, la courbe obtenue à 33°C n'est pas présentée sur la figure VI.5. car trop proche de celle à 39°C. Comme cela a été suggéré auparavant, la température influe sur la capacité massique de saturation. La température a théoriquement deux effets opposés sur l'efficacité de piégeage :

- Une augmentation de la température augmente le coefficient de diffusion des HAP, et donc leur vitesse de diffusion vers les parois du tube. En considérant cet effet, une augmentation de température tend à favoriser l'efficacité de piégeage (Possanzini *et al.*, 1983),
- Les HAP sont piégés par physisorption. Leur piégeage peut donc être considéré comme un phénomène de partition entre les HAP gazeux et les HAP adsorbés sur l'XAD-4. Une augmentation de température déplace l'équilibre vers la phase gazeuse, et tend donc à défavoriser l'efficacité de piégeage. Dans ces conditions, la capacité massique diminue avec l'augmentation de la température.

Selon les résultats expérimentaux (figure VI.5.), la capacité massique de saturation est 6 fois plus élevée à 9°C qu'à 39°C, passant de 21000 $\mu g.g^{-1}$d'XAD-4 à 9°C à 3500 $\mu g.g^{-1}$d'XAD-4 à 39°C. Ainsi, le phénomène de physisorption apparaît être le paramètre le plus influent sur les performances du tube denuder. L'effet de la température sur le coefficient de diffusion du naphtalène (qui varie de 0,058 à 0,067 $cm^2.s^{-1}$ pour une augmentation de température de 30°C, entre 9 et 39°C), qui tendrait à améliorer les performances de piégeage du tube denuder est donc limité par la capacité d'adsorption du tube, considérablement réduite à haute température. Cette observation est en contradiction avec les modèles développés, mais ceci vient du fait que les modèles ont considéré que le piégeage des composés était irréversible. Cette considération est valable pour les composés piégés par chimisorption, qui sont très fortement retenus par l'adsorbant. Dans ce cas précis, le coefficient de diffusion devient le seul paramètre dépendant de la température. Dans le cas du piégeage par physisorption, comme c'est le cas pour le piégeage de l'ensemble des HAP avec la résine XAD-4, la réversibilité du phénomène d'adsorption, et sa dépendance à la température deviennent le paramètre prépondérant.

En considérant maintenant la conséquence de ces résultats sur les performances du tube denuder lors de prélèvements réels, la capacité massique de saturation obtenue à 39°C (3500 µg de naphtalène par gramme d'XAD-4) reste largement au-dessus de la quantité de naphtalène piégée au cours d'un prélèvement atmosphérique de HAP gazeux (12 µg de HAP

par gramme d'XAD-4 estimés). Dans le cas de prélèvements à l'émission, la température du flux prélevé peut représenter un facteur limitant pour les performances du tube denuder.

VI.3.3. Effet de l'humidité

L'impact de ce paramètre sur l'efficacité de piégeage va dépendre fortement de l'affinité entre les sites d'adsorption de la résine XAD-4 et les molécules d'eau.

Les tests ont été effectués à 33°C et pour un temps de séjour de 0,39 s. Afin d'observer plus facilement le possible effet de l'humidité sur l'efficacité de piégeage, une quantité de naphtalène proche de celle correspondant à la capacité massique de saturation du tube (déterminée expérimentalement à 1800 $\mu g.g^{-1}$d'XAD-4, à 33°C, et pour un temps de séjour de 0,39 s, Cf. chapitre VI.3.4.) a été injectée dans le tube. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure VI.6.

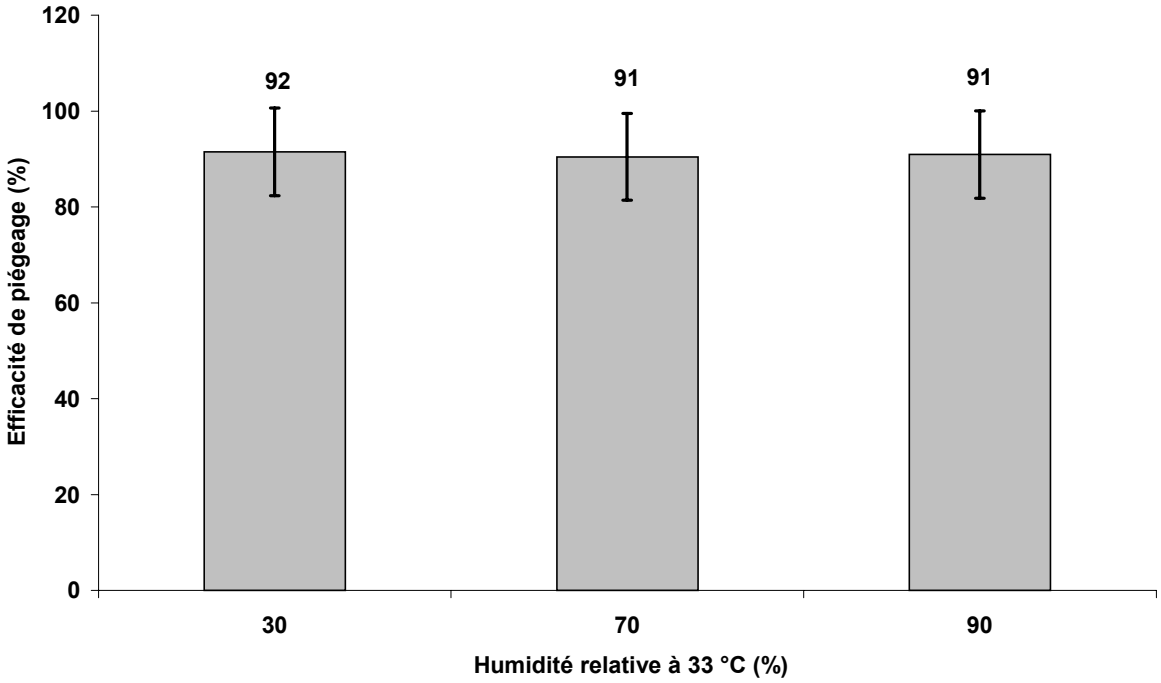


Figure VI.6. Etude de l'efficacité de piégeage de la phase gazeuse par le tube denuder en fonction de l'humidité relative (température de 33°C, temps de séjour de 0,39 s et durée de 12 heures).

Il apparaît clairement que l'efficacité de piégeage du naphtalène gazeux n'est pas influencée par la présence de vapeur d'eau, puisque aucune différence d'efficacité de piégeage n'est observée aux humidités relatives de 30, 70 et 90%. Ces résultats expérimentaux ne sont pas surprenant, étant donné le caractère hydrophobe de la résine XAD-4 (Rhom & Haas). Le seul

cas où un effet significatif peut apparaître, est celui où de l'eau condense sur les parois du tube denuder. La présence de molécules d'eau à la surface de la résine XAD-4 risque alors d'altérer sa capacité d'adsorption, et donc son efficacité de piégeage. Toutefois, ce phénomène ne peut avoir lieu que dans des conditions expérimentales extrêmes, correspondant à une humidité relative de 100% dans l'air, et correspondant à l'apparition de précipitations.

VI.3.4. Effet du débit de prélèvement

Deux débits de prélèvement ont été testés, correspondant à un temps de séjour de la phase gazeuse au sein des espaces annulaires de 0,39 et 0,73 s. Les résultats sont présentés, figure VI.7. L'utilisation du paramètre temps de séjour (TS) a été préférée au paramètre débit afin de permettre l'extrapolation de nos résultats à d'autres tubes denuder annulaires de différentes longueurs et/ou différents débits de prélèvement.

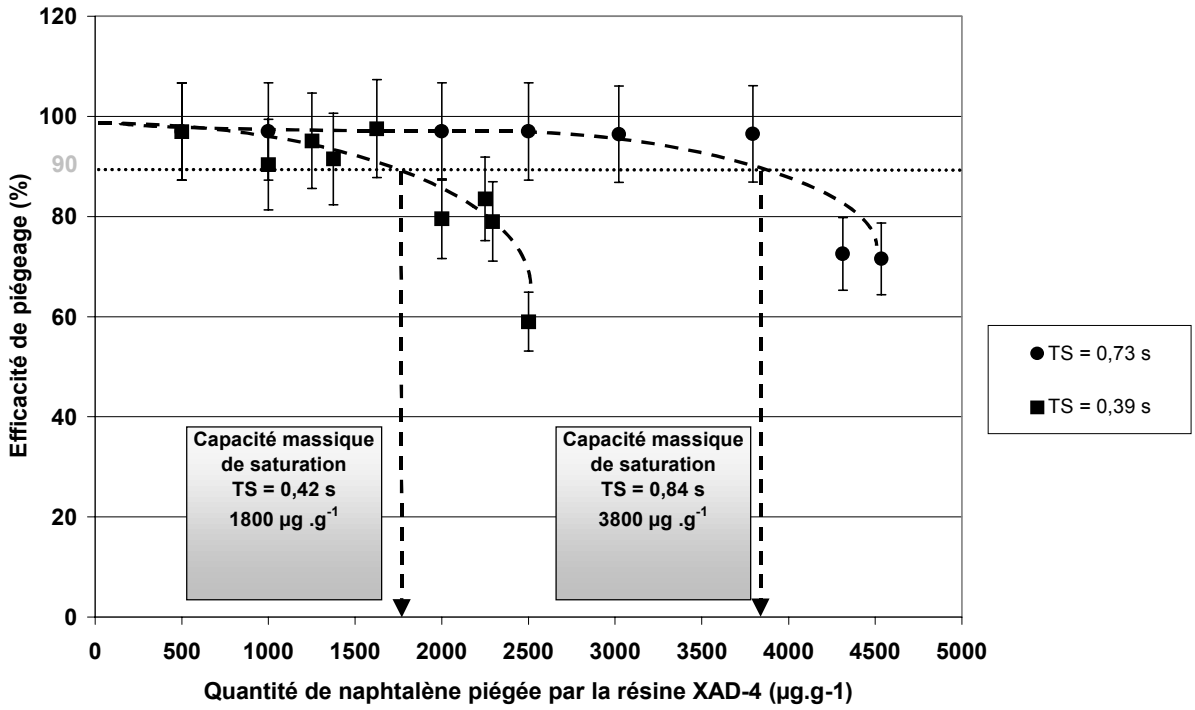


Figure VI.7. Etude de l'efficacité de piégeage de la phase gazeuse par le tube denuder en fonction du temps de séjour (TS) (à 33°C, 30% HR et durée de 12 heures)

Comme on peut le voir, l'effet du temps de séjour n'est pas apparent pour les faibles quantités de naphtalène. Ces résultats sont en accord avec les modèles qui prévoient une efficacité de piégeage de 99,9% pour les deux temps de séjour testés. Par contre, les résultats

expérimentaux et théoriques divergent à partir d'une certaine valeur (quantité de naphtalène de 1800 $\mu g.g^{-1}$d'XAD-4). Il apparaît alors un effet du temps de séjour puisque l'efficacité de piégeage reste proche de 100% pour le temps de séjour de 0,73 s tandis qu'elle devient inférieure à 90% pour un temps de séjour de 0,39 s. Ces résultats expérimentaux sont en désaccord avec les modèles théoriques qui prédisent une influence du temps de séjour, quelle que soit la capacité massique du tube denuder. Ce désaccord est probablement du au nombre de sites d'adsorption, considéré comme infini par la théorie. Dans le cas du piégeage des HAP par la résine XAD-4, cette hypothèse n'est valable que pour des quantités de naphtalène réduites. Ainsi, au début du prélèvement, les deux temps de séjour sont suffisants pour permettre au naphtalène de diffuser vers les parois du tube et rencontrer un site d'adsorption. Les efficacités de piégeage, proches de 100%, sont alors équivalentes pour les deux temps de séjour. Pendant l'échantillonnage, les sites d'adsorption se saturent progressivement, et la probabilité pour une molécule de naphtalène diffusant vers les parois, de rencontrer un site d'adsorption libre diminue. Les molécules de naphtalène ont ainsi à rencontrer de plus en plus de sites d'adsorption avant d'être piégées. La conséquence de ce phénomène est que les molécules de naphtalène restent graduellement de plus en plus de temps en phase gazeuse. Dans le cas où ce temps est supérieur au temps de séjour dans le tube denuder, les molécules ne sont pas piégées. Manifestement, le nombre de collisions nécessaires au piégeage des molécules suit une distribution gaussienne, et c'est pour cela que l'efficacité de piégeage ne chute pas brutalement à 0%, mais diminue progressivement. Cette description du phénomène expérimental est soutenue par le fait qu'une diminution d'un facteur 2 du temps de séjour (0,73 à 0,39 s) diminue par 2 la capacité massique de saturation (3800 contre 1800 $\mu g.g^{-1}$XAD-4) (figure VI.7.).

Les deux temps de séjour expérimentés avec les prototypes sont légèrement inférieurs à ceux obtenus avec le tube multi-annulaire fonctionnant à 1 et à 2 $m^3.h^{-1}$ (0,39 et 0,73 s pour les tubes mono-annulaires contre 0,42 et 0,84 pour le tube multi-annulaire). Les efficacités de piégeage du tube denuder obtenues expérimentalement pourront donc être considérées comme minimales pour le tube denuder multi-annulaire.

L'application de ces résultats sur les performances du tube denuder multi-annulaire lors de prélèvements réels permet de prévoir que dans des conditions de basse concentration en HAP (prélèvements atmosphériques), les deux débits de prélèvements 1 et 2 $m^3.h^{-1}$ (correspondant à des temps de résidence de 0,84 et 0,42 s) vont présenter des performances identiques. Ainsi, dans ces conditions, un débit plus élevé sera préférable afin de :

- Diminuer les temps de prélèvement pour observer les concentrations de HAP sur des pas de temps plus réduits,
- Augmenter la limite de détection de la méthode, pour une même durée de prélèvement.

Au contraire, dans des conditions de concentration en HAP gazeux élevées, (prélèvement d'émissions directes), le débit de 1 $m^3.h^{-1}$ sera préféré car sa capacité massique de saturation est plus élevée.

VI.3.5. Influence de la durée de prélèvement : évaluation de la capacité volumique

L'influence de la durée de prélèvement sur l'efficacité de piégeage de la phase gazeuse a été étudiée à partir de quantités identiques de naphtalène injectées dans le tube denuder, mais diluées dans différents volumes d'air. Comme dans le cas des tests d'humidité, pour observer plus facilement d'éventuelles variations induites par le paramètre étudié, la quantité de naphtalène injectée dans le tube a été choisie de manière à être proche de la capacité massique de saturation du tube dans les conditions des tests. Le débit de prélèvement étant fixé, nous prélevons une quantité identique de naphtalène, et nous faisons varier la durée de prélèvement (3, 6, 12 et 24 heures). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure VI.8.

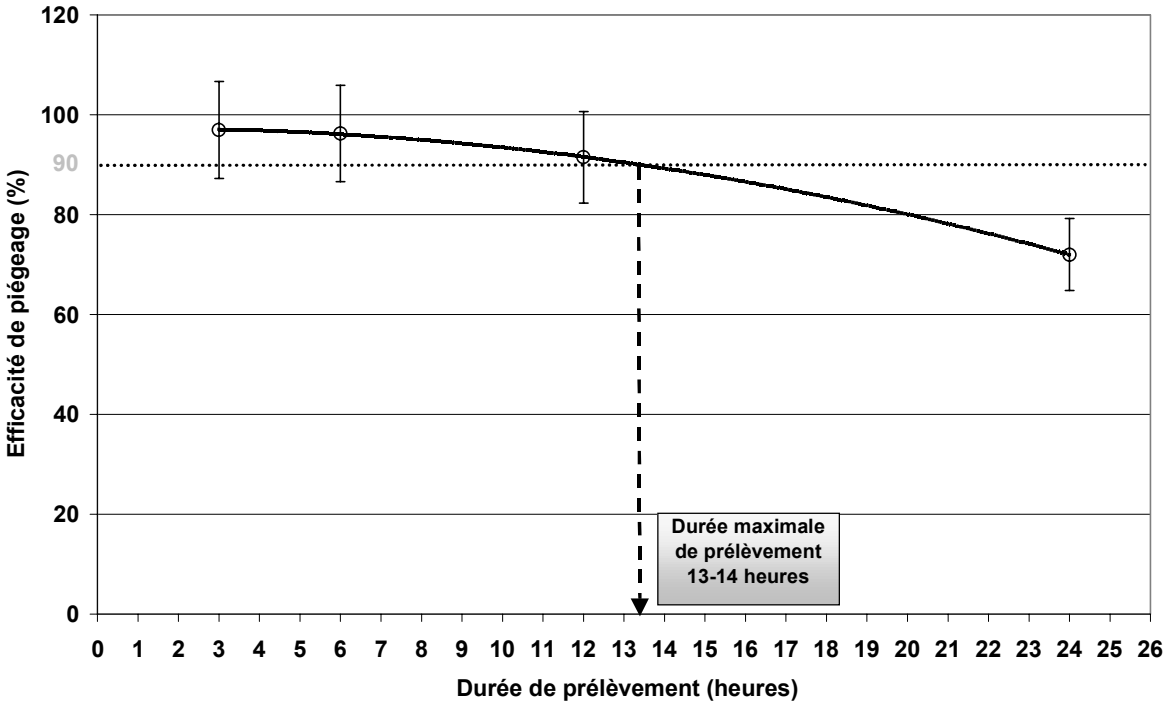


Figure V1.8. Etude de l'efficacité de piégeage de la phase gazeuse par le tube denuder en fonction de la durée de prélèvement (à 33°C, 30% d'HR, et temps de séjour de 0,39 s)

Au vu des résultats, la durée de prélèvement ne doit pas excéder 14 heures, ce qui correspond à un volume prélevé de 2,5 m^3 avec le prototype mono-annulaire utilisé pour ces tests en laboratoire, et 14 m^3 avec le tube denuder multi-annulaire. Ces résultats expérimentaux sont en accord avec les résultats de Gundel *et al.*, (1995b) qui ont montré que dans des conditions de concentrations basses et de grands volumes échantillonnés, l'efficacité de piégeage peut diminuer, même si la capacité massique de saturation n'a pas été atteinte. Ceci est dû à la nature des interactions qui existent entre les molécules gazeuses et l'adsorbant. Les liaisons mises en jeu entre la résine XAD-4 et les HAP étant faibles (physisorption), le piégeage d'une molécule de HAP gazeux n'est que temporaire et est supposé mettre en jeu une succession d'adsorptions et de désorptions durant la durée du prélèvement. Entre une désorption et une adsorption, les molécules de HAP repassent donc en phase gazeuse et sont alors soumises au flux de prélèvement qui les entraîne le long du tube denuder. Si la somme des courts instants où la molécule est remise en phase gazeuse excède le temps de séjour des molécules dans le tube denuder, un «perçage» survient, et l'efficacité de piégeage diminue, même si la capacité massique de saturation n'est pas atteinte. Le mécanisme est comparable à celui qu'on observe en chromatographie en phase gazeuse, où la résine XAD-4 représente la phase stationnaire et où le flux prélevé représente la phase mobile. L'importance du phénomène d'élution pour des conditions de prélèvement fixées, va dépendre des caractéristiques propres aux composés et de la nature de l'adsorbant utilisé.

VI.4. ETUDE DE L'EFFET DE MATRICE : EVALUATION DES RENDEMENTS DE PIEGEAGE DE LA PHASE GAZEUSE EN CONDITIONS REELLES

L'atmosphère étant constituée de nombreux composés organiques gazeux, certains d'entre eux sont susceptibles d'interagir avec la résine XAD-4 appliquée au tube denuder. Les sites de l'adsorbant ainsi occupés sont autant de sites non disponibles pour la collecte des HAP gazeux. Il peut en résulter une diminution de l'efficacité de piégeage des HAP. L'effet de matrice supposé peut être étudié en déterminant les rendements de piégeage de la phase gazeuse lors de prélèvements en atmosphère réelle.

Les conditions expérimentales de ces expériences ont été choisies de manière à augmenter l'effet de la matrice environnementale. Nous nous sommes donc placés dans les conditions les plus désavantageuses :

1) En nous intéressant aux composés les plus volatiles (naphtalène, acénaphtène, fluorène), présents à 100% en phase gazeuse dans les conditions de prélèvement,

2) En effectuant les prélèvements lors d'épisodes de pollution intense, correspondant à une matrice importante,
3) En nous plaçant dans des conditions de température élevées puisque l'ensemble des prélèvements ont été effectués en été.

VI.4.1. Conditions de prélèvement

- Choix des sites

Pour étudier l'effet de la matrice environnementale, deux sites de prélèvement ont été choisis, correspondant à un effet de matrice important (Marseille, site urbain à fortes concentrations en composés gazeux et en particules) et moins important (Dupail, site périurbain) (figure VI.9.).

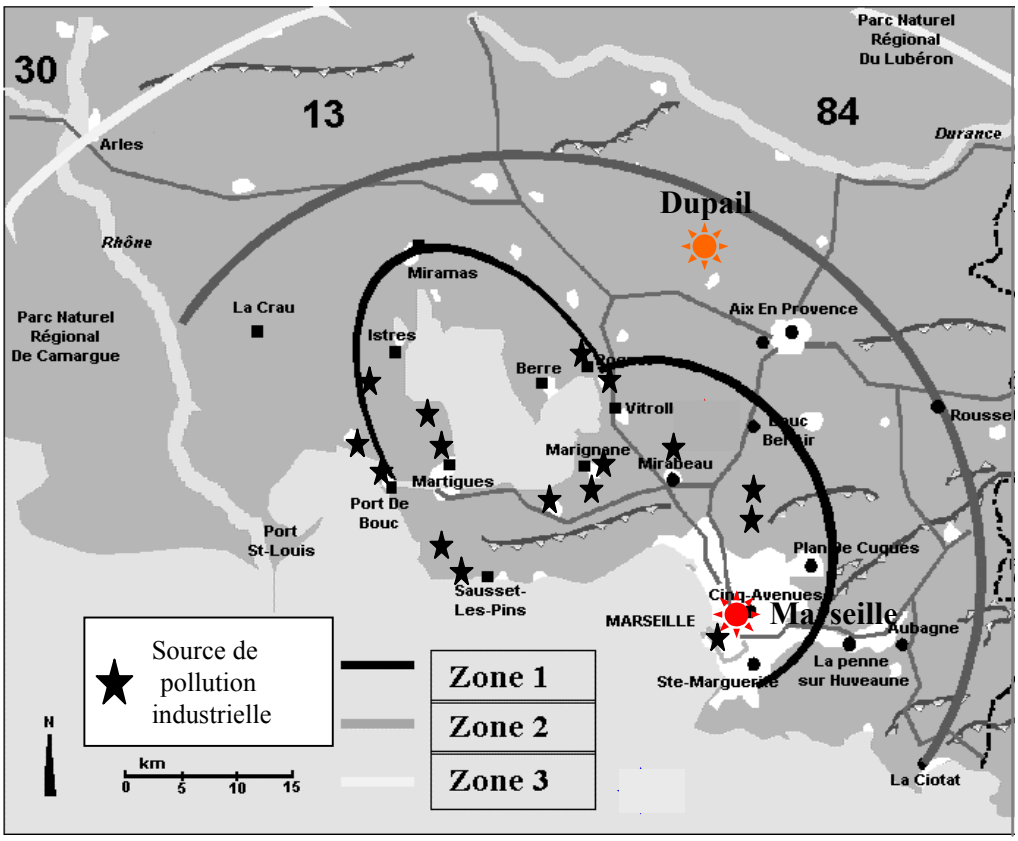


Figure VI.9. Situation géographique des sites de prélèvement. Les zones urbaines (zone 2), périurbaines (zone 2) et rurales (zone 3), ainsi que les principales sources de pollution industrielle, sont indiquées.

Dupail (site périurbain) est situé au milieu d'un champ entre Rognes et Puyricard. Ce site est situé respectivement à 15 km et 50 km des villes d'Aix en Provence et de Marseille et approximativement à 50 km de la zone industrielle de l'étang de Berre. La route la plus proche est une route secondaire, située à 100 m du site. Enfin, le préleveur est placé à une hauteur de 2,5 m au-dessus du sol.

A **Marseille** (site urbain), le site de prélèvement est situé sur le toit d'un immeuble (20 m au-dessus du sol), à proximité d'un grand boulevard.

- Conditions opératoires

Le matériel utilisé pour les prélèvements atmosphériques est constitué (figure VI.10) :

- D'une tête de prélèvement PM2,5 (URG), un cyclone permettant de collecter sélectivement les particules de diamètre inférieur au diamètre de coupure (ici, 2,5 µm),
- D'un porte filtre à 4 étages (URG) permettant de placer un filtre en fibres de verre téflonnés (Pallflex T60A20, 47 mm de diamètre), et deux grammes de résine XAD-2 (Loiselle *et al.*, 1991).
- D'un tube denuder multi-annulaire (URG-2000-30CF) fraîchement enduit de résine XAD-4,
- D'une pompe de prélèvement TECORA, avec un compteur volumétrique intégré.

Le matériel (cyclone, porte filtre) est en Téflon pour éviter toute interaction avec les composés atmosphériques.

Les deux résines utilisées (XAD-4, XAD-2) ont été nettoyées suivant le protocole habituellement utilisé (Cf. chapitre VI.2.2.), tandis que les filtres ont été nettoyés au Soxhlet (acétone, acétonitrile, dichlorométhane) pendant plus de 48 heures.

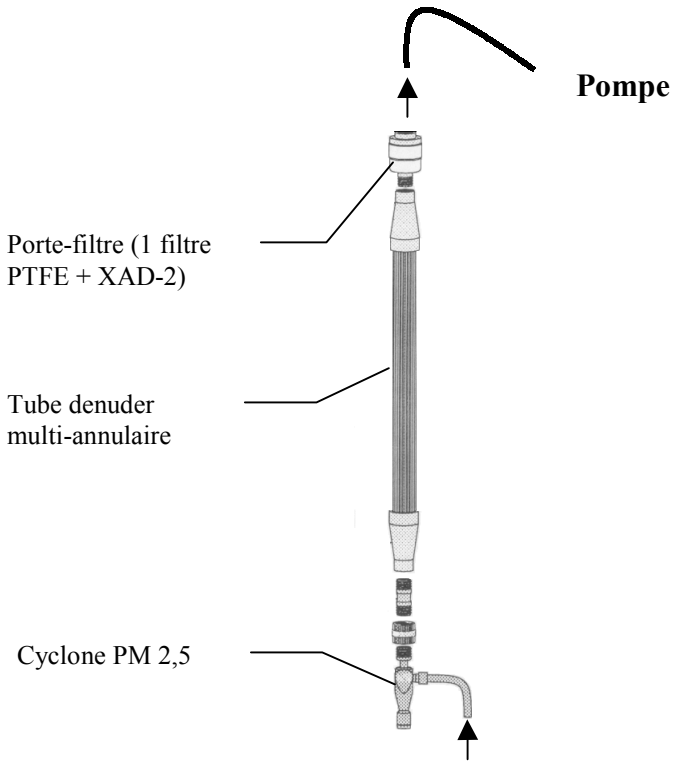


Figure VI.10. Schéma du tube denuder multi-annulaire en configuration de prélèvement atmosphérique.

Une fois le prélèvement terminé, l'ensemble tube denuder-filtre-XAD-2 est démonté afin de séparer les deux phases pour éviter tout transfert de composés piégés. Le tube denuder est isolé (bouchons Téflon fournis avec le tube). L'ensemble filtre-XAD-2 est bouché aux deux extrémités (bouchon d'un côté et feuille aluminium de l'autre). Denuder et ensemble filtre-XAD-2 sont extraits dans les deux heures qui suivent la fin du prélèvement. La période des prélèvements est juin-juillet 2001. La durée des prélèvements est de 6 à 9 heures pour prélever des quantités de HAP facilement quantifiables. Généralement le prélèvement est lancé le matin entre 9 et 10 h et est arrêté entre 16 et 17 h. Au total, 11 prélèvements ont été effectués sur l'ensemble des 2 sites : 8 à Marseille et 3 à Dupail.

Selon les résultats expérimentaux obtenus en conditions contrôlées, et les conditions de (débit, durée de prélèvement, concentration de HAP gazeux, température) dans lesquelles ont été réalisés chacun des prélèvements, le tube denuder multi-annulaire est censé piéger les HAP gazeux avec une efficacité de piégeage maximale. Dans le cas contraire, la différence est à imputer à l'effet de matrice environnementale, dont une partie des composés gazeux peut occuper les sites d'adsorption de la résine XAD-4, et ainsi réduire ses performances pour le piégeage des HAP. Les composés les plus susceptibles d'être piégés par la résine XAD-4 sont préférentiellement les composés organiques peu polaires tels que l'ensemble de la famille des

HAP (plus d'une centaine de HAP ont été identifiés, et il en existe théoriquement plus de 1000), ses dérivés nitrés, les BTX, dérivés halogénés provenant de la structure alcane, alcène, et alcyne, certains pesticides, des hydrocarbures biogéniques, ainsi que des dioxines (Kaupp et Umlauf, 1992 ; Noll et Sarlis, 1988 ; Wong *et al.*, 1991).

VI.4.2. Détermination des rendements de piégeage et incertitude

Dans le cas de prélèvements réels, les rendements de piégeage de la phase gazeuse ne peuvent être effectués qu'à partir des HAP présents à 100% sous forme gazeuse dans l'atmosphère lors du prélèvement. Les rendements de piégeage sont déterminés de la manière suivante :

$$Rdt\ (\%) = \frac{m_{HAP\ TUBEDENUDER}}{m_{HAP\,(TUBEDENUDER+FPTFE+ADSORBANT)}} \qquad \text{(VI.1)}$$

Où $m_{HAPTUBEDENUDER}$ est la quantité de HAP piégés par le tube denuder, et $m_{HAP(TUBEDENUDER+FPTFE+ADSORBANT)}$ est la somme de HAP piégés par le tube, le filtre PTFE et l'adsorbant placé en aval du filtre. Dans les conditions de températures des prélèvements, le naphtalène, l'acénaphtène et le fluorène sont complètement présents en phase gazeuse. Ainsi, la présence de ces HAP sur le filtre et/ou sur l'adsorbant placé en aval du filtre serait la preuve d'un rendement de piégeage de la phase gazeuse inférieur à 100% pour le tube denuder. En tenant compte des incertitudes analytiques de (± 5%) sur les quantités piégées par l'ensemble filtre PTFE + XAD-2 et par le tube denuder, le rendement de piégeage des HAP gazeux sera connu avec une incertitude relative de ± 10%.

VI.4.3. Résultats

Le tableau VI.4. présente les concentrations ambiantes de HAP gazeux, ainsi que les efficacités de piégeage du tube denuder pour le naphtalène, l'acénaphtène, et le fluorène pour l'ensemble des prélèvements effectués à Marseille (M1 à M8) et à Dupail (D1 à D3).

Tableau VI.4. Efficacité de piégeage du tube denuder à Marseille (a) et Dupail (b) pour les HAP gazeux (naphtalène, acénaphtène, fluorène).

a	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8		
Date	04/07 2001	10/07 2001	11/07 2001	23/07 2001	24/07 2001	25/07 2001	26/07 2001	27/07 2001	Efficacité de piégeage (%)	
Volume prélevé (L)	6000	6885	7700	7686	8791	9370	7654	8321	Moyenne	Incertitude
Naphtalène	102	102	101	103	99	99	101	101	**101**	9
Acénaphtène	106	106	101	111	104	ND	103	_	**105**	9
Fluorène	106	109	102	109	105	102	102	103	**105**	9

b	D1	D2	D3		
Date	21/06 2001	22/06 2001	24/06 2001	Efficacité de piégeage (%)	
Volume prélevé (L)	6000	5891	6114	Moyenne	Incertitude
Naphtalène	91	96	95	**94**	9
Acénaphtène	ND	107	109	**108**	9
Fluorène	99	101	101	**101**	9

A l'issu des prélèvements, les niveaux de blanc du tube denuder représentaient moins de 5% de la quantité finale piégée, pour le naphtalène et moins de 1% pour l'acénaphtène et le fluorène. Les niveaux de blanc des filtres et de la résine XAD-2 n'étaient pas significativement différents des quantités piégées à l'issu des prélèvements, aux incertitudes près. Les efficacités de piégeage du naphtalène, acénaphtène, et fluorène respectivement sont égales à 94% (± 10), 108% (± 10), et 100% (± 10) à Dupail (moyenne sur 3 prélèvements) et 101% (± 10), 105% (± 10), et 105% (± 10) à Marseille (moyenne sur 8 prélèvements). Ces résultats ne nous permettent pas conclure à l'absence d'effet de matrice, puisque à l'issu de ces prélèvements, la capacité massique du tube est largement inférieure à la capacité massique

de saturation correspondant aux conditions expérimentales de prélèvement (égale à 3800 $\mu g.g^{-1}$ d'XAD-4, à 39°C, 30% d'humidité relative, et pour un temps de séjour de 0,84 s). Cependant, à supposer qu'un effet de matrice existe, celui-ci n'a pas d'influence, en raison de la grande capacité du tube denuder, qui semble largement suffisante pour contrebalancer cet effet potentiel.

De plus, compte tenu des conditions de température des prélèvements (de l'ordre de 25 à 35°C car les prélèvements ont été effectués pendant le mois de juillet 2001), des HAP considérés (les plus volatiles) et de l'importance de la matrice environnementale (supposée élevée car les prélèvements ont été réalisés pendant dans des conditions atmosphériques favorisant l'accumulation des polluants dans la basse troposphère), les performances du tube denuder multi-annulaire peuvent être considérées comme des performances minimales pour le piégeage des HAP étudiés. En considérant spécifiquement les HAP les plus toxiques composés de 4-5 cycles, et qui sont habituellement répartis entre les phases gazeuse et particulaire, le tube denuder va permettre le piégeage complet de leur phase gazeuse.

VI.5. EXTRAPOLATION DES RESULTATS AUX AUTRES HAP

Chaque HAP prélevé avec le tube denuder possède un rendement de piégeage qui lui est propre. L'extrapolation des résultats obtenus avec le naphtalène à des HAP plus lourds peut être limitée par deux paramètres essentiels, liés à la taille des HAP :

- Un coefficient de diffusion inférieur au coefficient de diffusion du naphtalène, peut limiter l'efficacité de piégeage. Toutefois, les coefficients de diffusion varient peu d'un HAP à l'autre (0,067 $cm^2.s^{-1}$ pour le naphtalène à 0,044 $cm^2.s^{-1}$ pour le benzo(a)pyrène). Par contre, nous avons montré qu'en raison du phénomène d'élution de type chromatographique sur le type denuder, les HAP les plus lourds (et donc les moins volatiles), sont les HAP les plus lentement élués. Dans le cas des HAP, le facteur limitant pour l'efficacité de piégeage ne sera pas le coefficient de diffusion, mais plutôt la volatilité,
- La compatibilité entre la taille des pores de la résine adsorbante et la taille des HAP pourrait également être un facteur limitant. Cependant, il a été montré qu'une bonne compatibilité est obtenue pour un rapport entre la taille des pores de la résine adsorbante et la taille des HAP compris entre 2 et 6 (Xu *et al.*, 1999). En basant nos calculs sur le diamètre de pores de la résine XAD-4 (4 à 5 nm pour la résine non broyée) et sur une longueur des HAP comprise entre 0,9915 nm pour le naphtalène et 1,4 nm pour le chrysène, le rapport est compris entre 3,5 et 5,5. Ces calculs sont basés sur l'hypothèse

que la taille des pores n'est pas réduite par le broyage. Cette hypothèse est réaliste puisque à l'issue de l'opération de broyage, la taille des particules de résine (diamètre égal à 1 µm) est encore largement supérieure à la taille moyenne des pores.

Il apparaît donc que les deux paramètres mis en cause pour l'extrapolation de nos résultats aux HAP plus lourds ne sont pas limitants, comparés à la volatilité. Ainsi, les performances du tube denuder ont été évaluées dans les conditions les plus défavorables, puisque le naphtalène est le HAP le plus volatile, et donc le plus susceptible d'éluer le long du tube denuder. Les résultats obtenus avec le naphtalène peuvent donc être utilisées pour prévoir les performances du tube pour les HAP plus lourds.

VI.6. RECAPITULATIF : CONDITIONS OPTIMALES DE PIEGEAGE DES HAP GAZEUX

A travers l'ensemble des tests en laboratoire (conditions contrôlées) effectués sur les prototypes mono-annulaires, nous avons montré que tous les paramètres testés, à l'exception de l'humidité, ont une influence négative sur les rendements de piégeage de la phase gazeuse :

- La concentration en HAP en saturant progressivement l'adsorbant,
- La température de prélèvement puisque le mécanisme de piégeage des HAP par la résine XAD-4 est basé sur l'adsorption qui est un phénomène exothermique,
- La durée de prélèvement, en favorisant l'élution des HAP, qui se déplacent le long de la colonne par des cycles d'adsorption-désorption, jusqu'à «percer» si le prélèvement est trop long,
- Le débit de prélèvement, en accélérant le phénomène d'élution.

Mais l'effet défavorable sur les rendements de piégeage de la phase gazeuse n'apparaît pas dans les conditions expérimentales communément rencontrées, principalement grâce à la grande capacité d'adsorption de la résine XAD-4.
L'effet de matrice, testé lors de prélèvements atmosphériques ne semble pas modifier les performances du tube denuder.

L'ensemble de ces résultats nous permet de définir un domaine de conditions expérimentales pour lesquelles le tube denuder multi-annulaire piège avec une efficacité maximale les HAP gazeux. Celui-ci est récapitulé, tableau VI.5.

Tableau VI.5. Domaine de conditions expérimentales testées pour lequel le tube denuder multi-annulaire piège efficacement la phase gazeuse.

Paramètres	Efficacité > 90% (± 10)
Température (°C)	9-39
Humidité (HR %)	30-90
Concentration HAP	>> concentrations atmosphériques
Débit ($m^3.h^{-1}$)	1 et 2

Ce domaine couvre largement le domaine de conditions expérimentales généralement rencontrées dans l'environnement.

VI.7. LIMITES DE QUANTIFICATION DU TUBE DENUDER MULTI-ANNULAIRE

En tenant compte de la limite de quantification du système analytique (0,5 $\mu g.L^{-1}$), une boucle d'injection de 20 µl, et une concentration de l'échantillon jusqu'à 1 ml, la quantité de chacun des HAP piégés doit être supérieure à 0,5 ng. La limite de quantification du tube denuder pour un volume maximal de 12 m^3 est 0,04 $ng.m^{-3}$. Cette limite de quantification pourrait être améliorée en utilisant un débit de prélèvement plus élevé ou en utilisant plusieurs tube denuder en parallèle. Il est important de remarquer que cette limite de quantification suppose que la résine adsorbante a été complètement débarrassée de ses contaminants.

VI.8. PERSPECTIVES D'AMELIORATION

La limite principale du tube denuder réside dans les débits de prélèvements limités (1 à 2 $m^3.h^{-1}$) comparé au préleveur conventionnel (30 à 50 $m^3.h^{-1}$). Au vu de nos résultats, il apparaît possible d'augmenter le débit de 1 à 5 $m^3.h^{-1}$ tout en conservant une capacité massique largement suffisante pour piéger des HAP atmosphériques mais il serait toutefois prudent de réévaluer l'effet de matrice environnementale. Si l'étude s'intéresse particulièrement aux PM2,5, cette modification doit s'accompagner par le remplacement du cyclone utilisé actuellement, qui fonctionne à un débit de 1 $m^3.h^{-1}$. Il existe des cyclones permettant d'obtenir un diamètre de coupure de 2,5 µm pour des débits de 3 à 5 $m^3.h^{-1}$ (Kim *et al.*, 2001 ; Zhu et Lee, 1999), mais un travail supplémentaire serait nécessaire afin de rendre compatible l'entrée du tube denuder multi-annulaire avec la sortie des cyclones. Une solution plus commode consiste à utiliser un cyclone déjà compatible avec le tube denuder multi-annulaire, mais dont le diamètre de coupure est de 10 µm à 1 $m^3.h^{-1}$ (PM10, modèle URG-2000-30ENB). Le débit étant un des facteurs importants qui fixe le diamètre de coupure des

cyclones, une augmentation de débit permet de réduire le diamètre de coupure. L'utilisation du cyclone PM10 à un débit de 5 $m^3.h^{-1}$ au lieu de 1 $m^3.h^{-1}$ permettrait ainsi d'obtenir un diamètre de coupure d'environ 2,5 µm (Lane, communication orale, sept 2001).

VII. VALIDATION DU TUBE DENUDER : 2. DETERMINATION DES RENDEMENTS DE TRANSMISSION DE LA PHASE PARTICULAIRE

Dans ce chapitre sont présentées les expériences réalisées pour déterminer les rendements de transmission de la phase particulaire (en masse et en nombre) au travers du tube denuder multi-annulaire. Au cours de ces expériences, les principaux paramètres susceptibles d'influer sur les rendements de transmission, qui sont le débit de prélèvement et la taille des particules, ont été étudiés.

VII.1. METHODOLOGIE

La détermination du rendement de transmission des particules nécessite de disposer d'un flux en particules, dont les caractéristiques physiques (taille et morphologie) sont le plus proche possible des particules que l'on rencontre dans l'air ambiant. Dans cette optique, nous avons utilisé des émissions diesel, générées à partir d'un véhicule automobile installé sur un banc à rouleaux (figure VII.1).

VII.1.1. Présentation du système expérimental

Le dispositif complet est composé d'un banc à rouleaux, d'un tunnel de dilution, et d'un système de prélèvement conventionnel utilisé habituellement pour quantifier les émissions lors de cycles de conduite normalisés (figure VII.1). Le système présente l'avantage de simuler des conditions réelles de circulation reproductibles.

Le banc à rouleaux est constitué de deux cylindres en acier sur lesquels est installé le véhicule. Le pot d'échappement est relié à un tunnel de dilution de 0,45 m de diamètre sur 5 m de long. Les émissions du véhicule sont ainsi homogénéisées, diluées et refroidies dans le but d'être représentatives de l'aérosol issu des échappements, conformément à la norme NF en ISO 8178. Le système est relié à une unité CVS (Constant Volume Sampler), qui permet de réguler le débit à l'intérieur du tunnel. Cette unité consiste à réaliser une dilution variable des gaz d'échappement avec de l'air ambiant filtré pour maintenir un débit total (échappement + air ambiant) constant dans toutes les conditions de régime de moteur. Le temps de résidence des émissions dans le tunnel est d'environ 6 secondes.

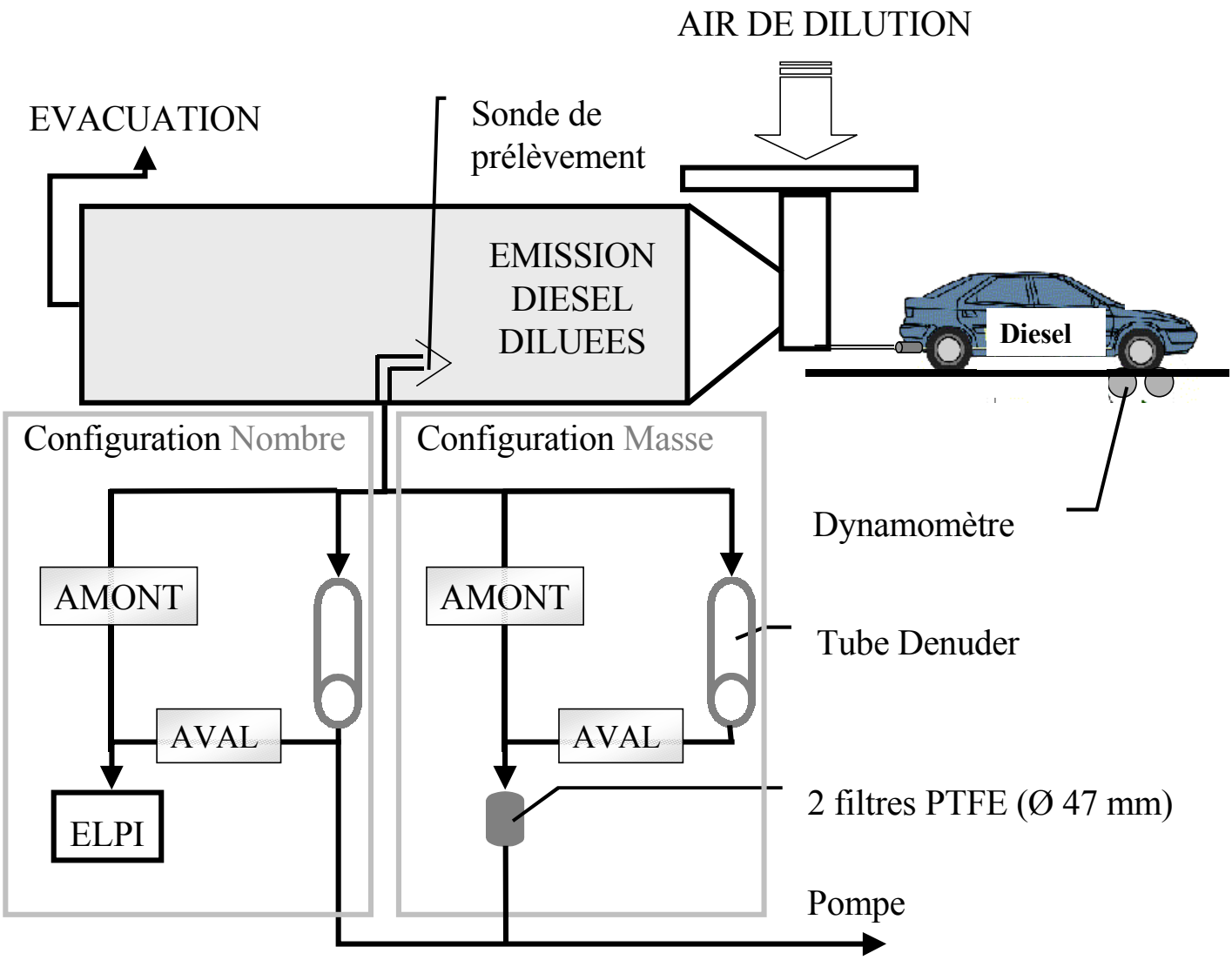


Figure VII.1. Présentation du banc à rouleaux, et des différents dispositifs de mesure mis en place. Pour des raisons de clarté, les connexions amont et aval, qui ne diffèrent dans la pratique que par l'insertion du tube denuder, ont été différenciées ici.

Le prélèvement des émissions particulaires est effectué à l'aide d'une sonde de type Europe, installée dans le tunnel de dilution, à 5 mètres de l'entrée des gaz d'échappements, conformément aux recommandations de la directive EC 70/220. De par sa configuration (placée à contre-courant) la sonde prélève préférentiellement les particules de taille inférieure à 1 µm. Cette sonde est prolongée par 3 voies reliées chacune à un porte-filtre par lesquelles peut être pompé l'air à échantillonner. La pompe de prélèvement a un débit de fonctionnement de 0 à 50 $L.min^{-1}$. Il est important de noter que les connexions ont été mises en place de manière à ce que les configurations amont et aval ne diffèrent l'une de l'autre que par l'insertion du tube denuder. Dans ces conditions, toute différence entre les quantités de

particules en amont et en aval du tube denuder ne pourra être attribuée qu'à un rendement de transmission imparfait des particules au travers du tube denuder.

VII.1.2. Détermination des rendements de transmission

L'évaluation des pertes en particules induites par le tube denuder est effectuée en comparant les quantités de particules (en nombre et en masse) présentes dans le flux en amont du tube denuder avec celles retrouvées en aval du tube.

Le rendement de transmission de la phase particulaire est calculé suivant la formule :

$$Tr\ \% = \frac{Q_{PMAVAL}}{Q_{PMAMONT}} \times 100$$

(VII.1)

Où Q_{PMAVAL} et $Q_{PMAMONT}$ sont respectivement les quantités de particules mesurées en aval et en amont du tube denuder multi-annulaire.

VII.2. DETERMINATION DES RENDEMENTS DE TRANSMISSION EN MASSE

VII.2.1. Conditions expérimentales

Les masses de particules collectées ont été déterminées en pesant les filtres avant et après exposition aux émissions automobiles, à l'aide d'une balance micrométrique (Mettler AT20). Afin de fiabiliser les pesées, celles-ci sont effectuées dans une enceinte contrôlée en température (21°C) et en humidité (47%).

Le tableau VII.1. récapitule l'ensemble des conditions expérimentales dans lesquelles les tests de rendement de transmission particulaire en masse ont été réalisées.

Tableau VII.1. Détermination du rendement de transmission en masse : Conditions expérimentales.

Nombre de tests	Durée d'un test (min)	Débit testé ($L.min^{-1}$)	Cycle de circulation	Vitesse mesurée ($km.h^{-1}$)
5	30	17	Stabilisé, 4ème vitesse, 50 $km.h^{-1}$	49,8% (± 1)
5	30	34		49,8% (± 1)

Les rendements de transmission en masse en configuration alternée ont été déterminés à travers 5 tests de 30 minutes (chaque test comprenant deux prélèvements de 15 minutes : un

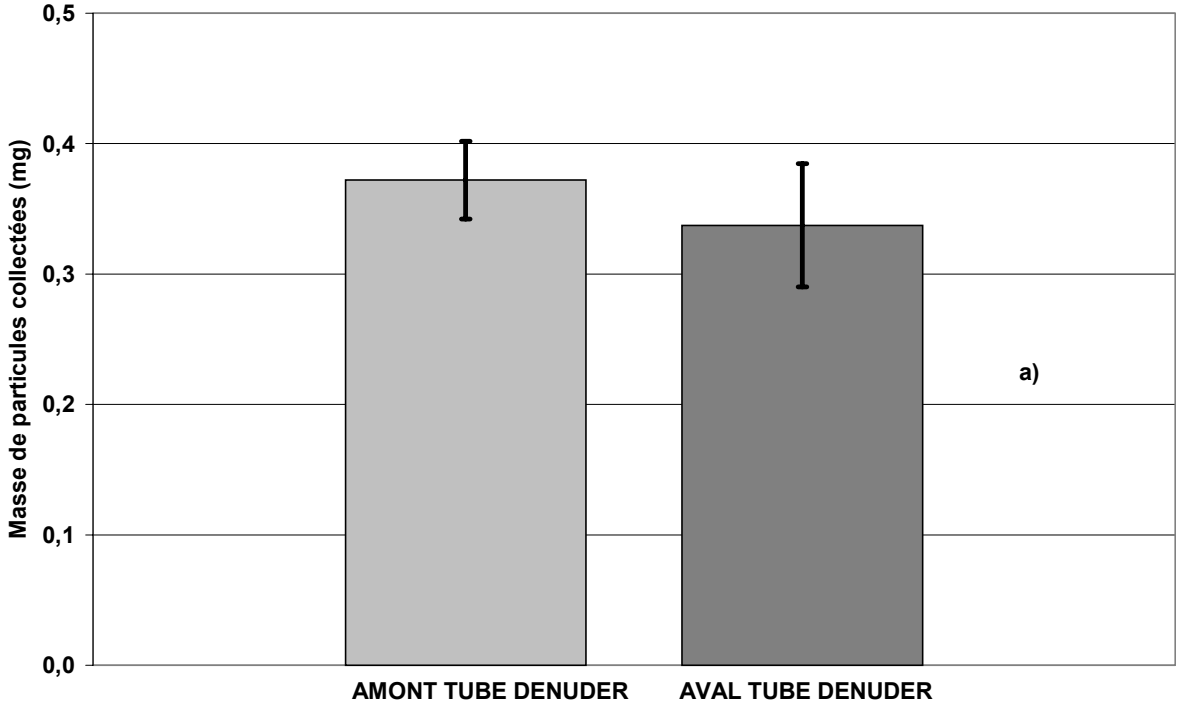
prélèvement en amont et un prélèvement en aval du tube denuder). Le temps d'échantillonnage de 15 minutes pour le cycle stabilisé est suffisant pour obtenir une détermination précise de la masse de particules collectée, puisque les incertitudes sur la double pesée des filtres sont respectivement de ± 1,6% et de ± 1% pour les débits de 17 et 34 $L.min^{-1}$. Ces incertitudes ont été déterminées à partir de la masse de particules collectées et de l'incertitude résultant de la double pesée de filtre (± 6 µg, selon Collin, 2000).

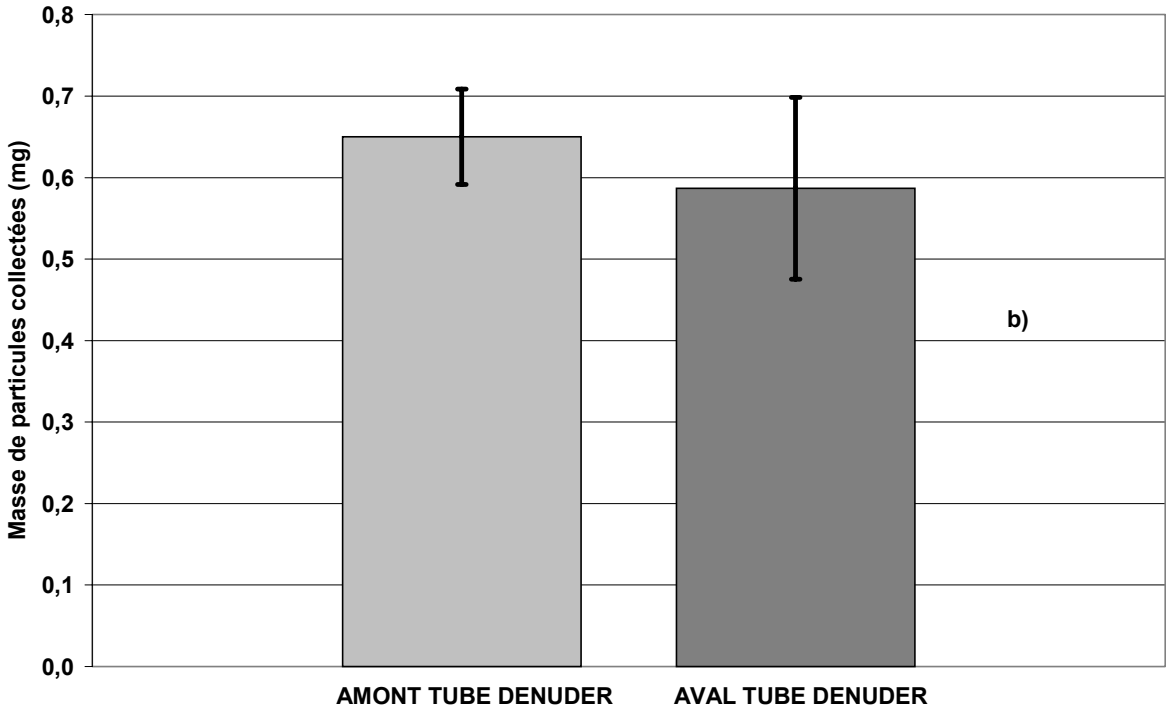
Pour l'ensemble des tests, les conditions opératoires sont les suivantes :

- Banc à rouleaux : le véhicule utilisé est une Peugeot HdI 406-DW10ATED (ref 934 MQS 75), alimentée en carburant «GO PSA 2»,
- Système de prélèvement : Filtres en fibres de verre téflonnés de diamètre 47 mm, (Pallflex T60A20), et tube denuder multi-annulaire, enduit avec 1 gramme de résine XAD-4, (Conditionnement habituel du tube denuder multi-annulaire).

VII.2.2. Résultats

Les figures VII.2a, VII.2b, comparent les quantités de particules collectées en amont et en aval du tube, pour des débits dans le tube denuder de 17 et 34 $L.min^{-1}$. Les résultats présentés sont des valeurs médianes obtenues à partir de 5 expériences consécutives.





Figures VII.2. Comparaison des quantités particulaires collectées en aval et en amont du tube denuder aux débits de 17 $L.min^{-1}$ (a) et 34 $L.min^{-1}$ (b).

Les barres d'incertitude correspondent à l'écart-type de reproductibilité des 5 tests réalisés. Les incertitudes de 8 et 9% obtenues pour les mesures de masse de particules en amont du tube denuder, pour les débits de 17 $L.min^{-1}$ et 34 $L.min^{-1}$, sont satisfaisantes puisqu'elles incluent la reproductibilité des émissions de particules (temps de prélèvement, vitesse du véhicule) d'un test à l'autre, ainsi que l'incertitude résultant de la pesée. Les incertitudes obtenues sur la masse collectée en aval du tube denuder sont respectivement de 14 et 19% pour les débits de 17 $L.min^{-1}$ et 34 $L.min^{-1}$. Cette moindre reproductibilité peut être justifiée par la variabilité des différents mécanismes conduisant à la perte de particules au sein du tube denuder. La turbulence du flux en entrée du tube, qui peut conduire à des pertes par impaction plus ou moins aléatoires d'un prélèvement à l'autre, est une possibilité. Le tableau VII.2. récapitule les rendements de transmission obtenus au travers des différents tests.

Tableau VII.2. Rendements de transmission des particules en masse : Résultats

Débit testé ($L.min^{-1}$)	Amont (mg)	Aval (mg)	Rendement de transmission (%)
17	0,37 ± 0,03	0,34 ± 0,04	91 ± 10
34	0,65 ± 0,06	0,59 ± 0,11	90 ± 24

Les résultats obtenus montrent une tendance à la perte en particules au sein du tube denuder. Cependant, cette tendance reste toutefois non significative, compte tenu des incertitudes expérimentales.

VII.3. DETERMINATION DES RENDEMENTS DE TRANSMISSION EN NOMBRE

VII.3.1. Conditions expérimentales

La mesure des émissions particulaires en nombre a été réalisée à l'aide d'un **E**lectrical **L**ow **P**ressure **I**mpactor (ELPI, Dekati Ltd, Tampere, Finlande) (Marjamäki *et al.*, 2000) (figure VII.3.). Cet appareil permet de compter les particules en fonction de leur diamètre aérodynamique pour le ELPI. Les particules prélevées sont d'abord chargées électriquement par des ions produits par
décharge corona.

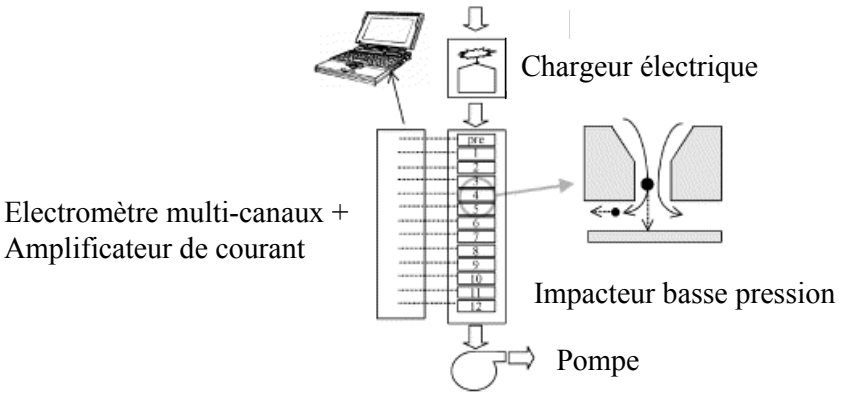


Figure VII.3. Diagramme schématique de l'E.L.P.I.

Le classement en taille est ensuite effectué dans l'impacteur constitué de 12 plateaux en aluminium, suivant le mécanisme classique des impacteurs en cascade.
En s'impactant sur les plateaux de collection isolés électriquement, les particules produisent un courant électrique, qui est enregistré en temps réel (un canal électrique par plateau). Les principaux avantages du ELPI sont :

- La gamme de tailles des particules mesurées, dont le diamètre aérodynamique est compris entre 0,03 et 8,2 µm. Les particules de diamètre inférieur à 0,03 µm sont éliminées lors de l'étape de chargement électrique par le chargeur corona, dont l'effet est analogue à celui d'un précipitateur électrostatique,
- La résolution en temps (5 secondes), équivalente à une mesure en continu. L'information obtenue est la distribution en taille des particules en fonction du temps.

Le tableau VII.3. récapitule les conditions expérimentales des tests de détermination des rendements de transmission en nombre.

Tableau VII.3. Récapitulatif des conditions expérimentales pour la détermination du rendement de transmission en nombre.

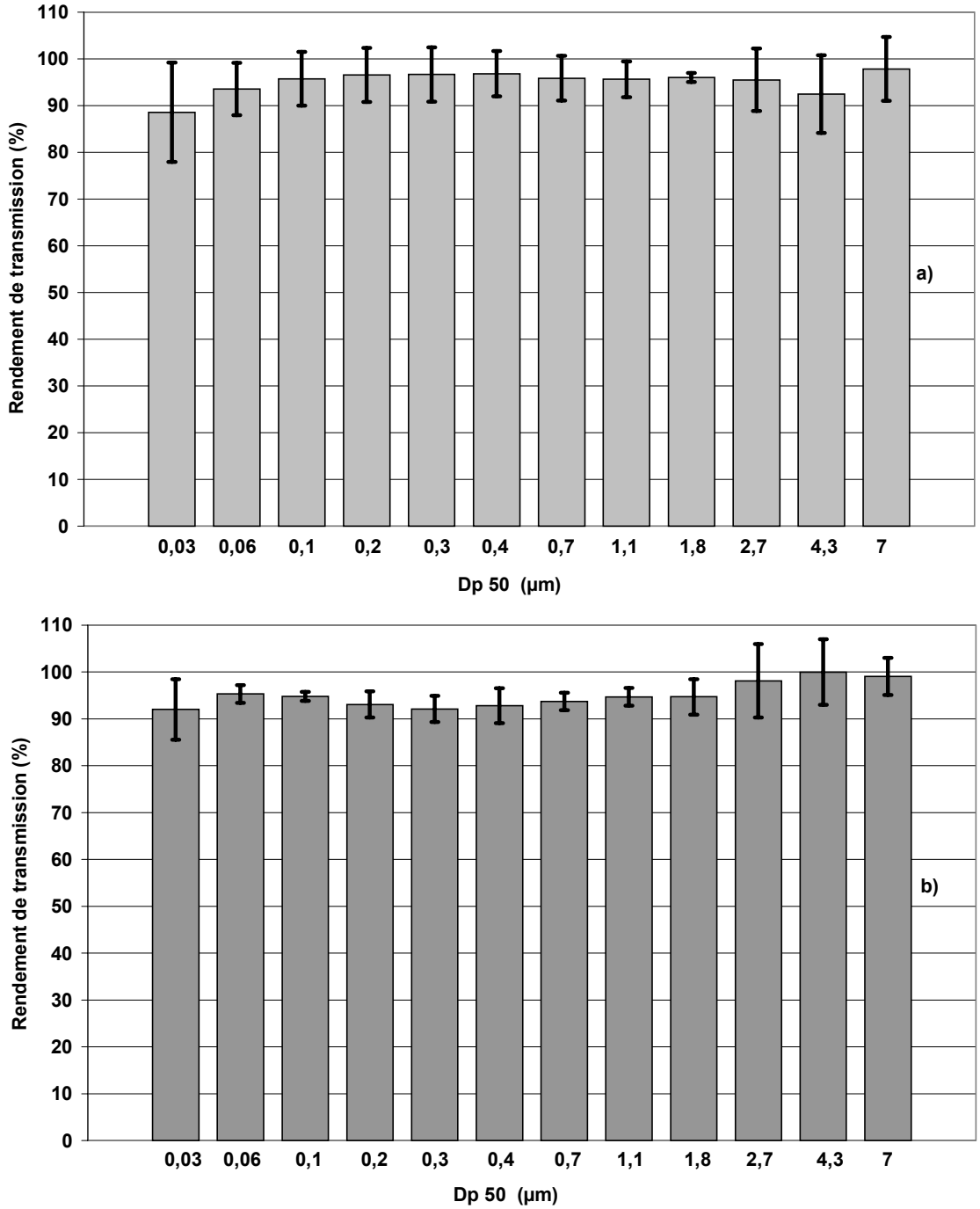
Nombre de tests	Durée d'un test (min)	Débit testé ($L.min^{-1}$)	Cycle de circulation	Vitesse mesurée ($km.h^{-1}$)
3	10	17	Stabilisé, 4ème vitesse, 50 $km.h^{-1}$	45,8% (± 0,6)
3	10	34		45,8% (± 0,6)

Pour l'évaluation du rendement de transmission en nombre, les conditions opératoires (banc à rouleaux, type de véhicule, carburant, cycle de circulation et préparation du tube denuder) sont identiques à celles utilisées pour les rendements en masse (Cf. chapitre VII.1.1.). Un test a une durée de 10 minutes et comprend une mesure de la distribution granulométrique en amont (5 minutes), suivie d'une mesure de granulométrie en aval du tube (5 minutes). La durée des prélèvements a été réduite à 5 minutes, puisque les mesures avec le ELPI sont quasiment effectuées en continu (résolution en temps de 5 secondes). Après traitement des données fournies par le ELPI, nous avons réalisé une comparaison amont-aval des concentrations moyennes en nombre des différentes tailles de particules. Les mesures en continu nous ont permis de constater que les concentrations de particules de diamètre aérodynamique compris entre 0,03 et 1,26 µm sont constantes dans le temps (variations des concentrations sur 5 minutes comprises entre ± 2 et ± 6%). Pour les particules de diamètre aérodynamique compris entre 1,26 µm et 8,24 µm, ces variations sont plus importantes (variations des concentrations sur 5 minutes comprises entre 10 et 30%).

VII.3.2. Résultats

VII.3.2.1. Rendements de transmission

Les figures VII.4.a et VII.4.b représentent l'efficacité de transmission particulaire du tube denuder multi-annulaire aux deux débits testés en fonction de la taille des particules de diamètre aérodynamique compris entre 0,03 µm et 8,24 µm.



Figures VII.4. Rendements de transmission des particules (en nombre) aux débits de prélèvement de 17 $L.min^{-1}$ (a) et 34 $L.min^{-1}$ (b).

Les barres d'erreur figurées sur les graphiques correspondent à l'écart type de reproductibilité du rendement de transmission.

Dans la gamme de tailles de particules étudiée, les rendements de transmission particulaire en nombre du tube denuder s'étendent de 89% (± 12) à 98% (± 7) pour un débit de prélèvement de 17 $L.min^{-1}$, et de 92% (± 7) à 99% (± 4) pour un débit de prélèvement de 34 $L.min^{-1}$.

VII.3.2.2. Effet de la taille des particules sur le rendement de transmission

La taille des particules ne semble pas avoir d'effet sur l'efficacité de transmission pour la majeure partie de la gamme de tailles étudiées (figures VII.4.). C'est particulièrement vrai pour les grosses particules et ce quel que soit le débit. Par contre un rendement de transmission systématiquement plus faible pour la plus petite taille de particules étudiée (diamètre aérodynamique = 0,03 µm) a été obtenu pour les deux débits testés. Cette tendance est plus évidente pour le débit le plus faible puisque l'efficacité de transmission moyenne des particules, égale à 95% (± 6) chute à 89% (± 12), pour les particules de diamètre aérodynamique égal à 0,03 µm. Bien que cet écart au rendement de transmission moyen ne soit pas significatif, compte tenu des incertitudes, nous avons cherché à comprendre quels étaient les mécanismes potentiellement responsables d'une augmentation des pertes pour les plus petites particules. Parmi les mécanismes responsables des pertes en particules au sein du tube denuder (impaction, diffusion, et effet électrostatique), seulement la diffusion et les effets électrostatiques ont une influence sur les petites particules (Ye *et al.*, 1991). Pour essayer de distinguer lequel de ces deux mécanismes prédomine, les pertes théoriques en particules induites par diffusion dans le tube denuder multi-annulaire ont été évaluées à partir des équations développées par Hinds (1982) et Ye *et al.* (1991) et comparées aux données obtenues expérimentalement.

Pour un tube denuder constitué de deux surfaces rectangulaires parallèles (figure VII.5), la théorie prévoit que :

$$\eta_L = 1 - 0{,}910\, e^{(-7{,}54\beta)} - 0{,}0531\, e^{(-85{,}7\beta)} - 0{,}0153\, e^{(-249\beta)}$$

(VII.2)

Où η_L représente les pertes par diffusion au sein du tube denuder, avec :

$$\beta = \frac{D(d)LW}{Qh}$$

(VII.3)

Où D est le coefficient de diffusion des particules ($cm^2.s^{-1}$) de diamètre d, L la longueur du denuder (cm), W la largeur du denuder (cm), Q le débit ($cm^3.s^{-1}$), et h la distance entre les deux plaques du denuder (cm) (tel que $W/h > 1$).

Les équations (VII.2) et (VII.3) ont été adaptées à la géométrie d'un tube denuder annulaire (Ye *et al.*, 1991) :

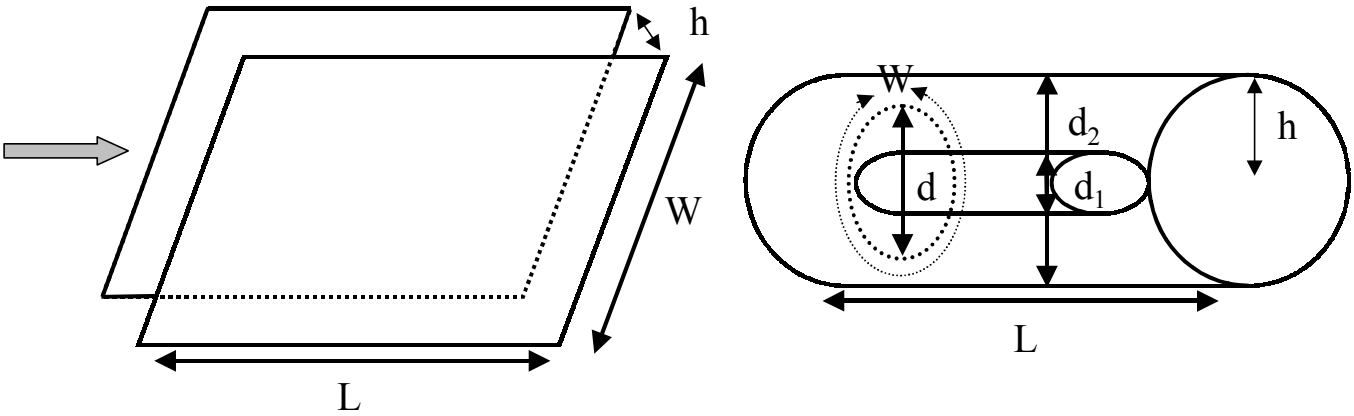


Figure VII.5. Equivalence des dimensions entre tube denuder annulaire et tube denuder formé par deux plaques parallèles.

Imaginons un tube denuder mono-annulaire que l'on déroulerait. Si les deux tubes ont des diamètres comparables (c'est le cas ici, en première approximation, car le diamètre des deux tubes ne diffère que de 2 mm) les équivalences suivantes peuvent être effectuées :

$h = d_1 - d_2$ = l'espace annulaire, où d_1 et d_2 sont respectivement le diamètre intérieur du tube extérieur et le diamètre extérieur du tube intérieur (Figure VII.5). Nous pouvons calculer un périmètre moyen W, pour transformer le tube annulaire en deux rectangles de largeur égale W. Ce périmètre moyen (W) est calculé à partir du diamètre moyen (d) des deux tubes étudiés :

$$d = \frac{(d_1 + d_2)}{2}$$

(VII.4)

d'où le calcul du périmètre moyen :

$$W = \frac{\pi\ (d_1 + d_2)}{2}$$

(VII.5)

Par ailleurs, les coefficients de diffusion des particules ont été déterminés à partir de l'équation :

$$D(d) = \frac{k\ T\ Cc}{3\pi\ \mu\ d}$$

(VII.6)

Où k est la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$, convertie en $cm^2.g.s^{-2}$), T la température (K), μ est la viscosité de l'air à 298 K ($g.cm^{-1}.s^{-1}$), et d le diamètre de la particule considérée (cm). Cc est le facteur de correction de Cunningham (Cunningham's correction factor) (sans unité) qui prend en compte l'effet des molécules gazeuses sur le mouvement des particules. Cet effet, négligeable pour les particules de diamètre supérieur à 10 µm (Cc = 1), doit être pris en compte pour les plus petites particules (Seinfeld et Pandis, 1998) :

$$Cc = 1 + \frac{2\lambda}{d}\left[1{,}57 + 0{,}4e^{\left(-\frac{1{,}1d}{2\lambda}\right)}\right]$$

(VII.7)

Où λ est le libre parcours moyen des particules soumises au mouvement brownien (µm) et d est le diamètre de la particule (égal à 0,0651 µm à 298 °C).

A partir des équations (VII.2), (VII.3), et (VII.6), le rendement de transmission propre à chaque taille de particule dans chacun des espaces annulaires a pu être calculé. Le rendement global de transmission du tube denuder multi-annulaire, en fonction de la taille des particules est obtenu en faisant la moyenne des rendements de transmission propres à chaque espace annulaire. Les résultats obtenus par ce calcul sont comparés aux résultats expérimentaux, tableau VII.4.

Tableau VII.4. Evaluations expérimentale et théorique des pertes en particule au sein du tube denuder annulaire induites par diffusion. Les tranches de particules prises en compte par le ELPI, ainsi que le diamètre aérodynamique moyen propre à chaque tranche est précisé.

Diamètre aérodynamique (µm)	coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$)	Transmission particulaire à 17L.min^{-1} (%)		Transmission particulaire à 34 L.min^{-1} (%)	
		Théorique	Expérimentale	Théorique	Expérimentale
0,004	$3,5.10^{-3}$	25	_	47	_
0,01	$5,6.10^{-4}$	73	_	83	_
0,02	$1,4.10^{-4}$	89	_	93	_
0,04 < (0,03)	$6,6.10^{-5}$	93	89 ± 12	95	92 ± 7
0,04-0,08 (0,06)	$1,80.10^{-5}$	96	94 ± 6	97	95 ± 2
0,08-0,13 (0,1)	$7,26.10^{-6}$	97	96 ± 6	98	95 ± 1
0,13-0,20 (0,16)	$2,37.10^{-6}$	98	97 ± 6	98	93 ± 3
0,20-0,32 (3)	$1,32.10^{-6}$	98	97 ± 6	98	92 ± 3
0,32-0,50 (0,4)	$8,97.10^{-7}$	98	97 ± 5	98	93 ± 4
0,50-0,79 (0,7)	$4,47.10^{-7}$	98	96 ± 5	98	94 ± 2
0,79-1,26 (1,1)	$2,65.10^{-7}$	98	96 ± 4	98	95 ± 3
1,26-1,99 (1,8)	$1,54.10^{-7}$	98	96 ± 1	98	95 ± 4
1,99-3,12 (2,7)	$9,97.10^{-8}$	98	96 ± 7	98	98 ± 8
3,12-5,15 (4,3)	$6,12.10^{-8}$	98	92 ± 9	98	100 ± 7
5,15-8,24 (7)	$3,71.10^{-8}$	98	98 ± 7	98	99 ± 4
	Moyenne	97	95 ± 6	95	95 ± 4

Une bonne similitude générale entre les rendements de transmission mesurés expérimentalement et ceux évalués à partir des équations théoriques (pour toutes les tailles de particules et aux deux débits testés) a été obtenue. De plus, le «décrochage» obtenu expérimentalement pour la plus petite taille considérée apparaît aussi sur les prédictions théoriques (valeurs soulignées). Ces deux observations nous laissent penser que les pertes expérimentales constatées sont principalement dues au phénomène de diffusion. L'excellente corrélation obtenue par Ye *et al.* (1991) entre les pertes par diffusion qu'ils ont mesurées

expérimentalement et celles déterminées par les équations théoriques semble appuyer notre hypothèse.

Deux remarques ressortent de ces conclusions :

- La présence de la résine XAD-4 sur les parois du tube denuder ne provoque pas d'effet électrostatique notable pour les particules de taille supérieure à 0,03 µm,
- L'extrapolation théorique des pertes par diffusion aux particules non mesurables par le ELPI (< 0,03) indique une augmentation significative des pertes au sein du tube denuder pour les particules de diamètre inférieur à 0,03 µm (Tableau VII.4). Il est à noter qu'un effet électrostatique peut apparaître pour ces particules.

VII.4. EFFET DU DEBIT SUR LES RENDEMENTS DE TRANSMISSION

Les résultats en masse et en nombre ne mettent en évidence qu'une faible influence du débit sur le rendement de transmission (Tableau VII.5). Il est cependant important de noter que l'étude du rendement de transmission des particules en fonction de la taille a mis en évidence une relation inversement proportionnelle entre la taille de la particule et le rendement de transmission, pour la gamme de particules étudiée. Cette relation a été expliquée par les pertes par diffusion, qui augmentent avec la diminution de la taille des particules. Dans ces conditions, il est à prévoir une augmentation des pertes lorsque le temps de séjour des particules dans le tube denuder augmente, c'est à dire lorsque le débit de prélèvement diminue.

En considérant l'utilisation du tube denuder pour des prélèvements atmosphériques, le résultat important qui ressort de cette étude est que le tube denuder peut être utilisé à un débit de 2 $m^3.h^{-1}$, sans augmenter significativement les pertes particulaires. De plus, l'utilisation d'un débit plus élevé va tendre à augmenter le rendement de transmission des particules les plus petites (tableau VII.4.). Cette observation est importante puisque l'utilisation d'un débit de prélèvement plus élevé permet d'améliorer la sensibilité de la méthode (Cf. chapitre VI.7.).

VII.5. INCIDENCE DE L'IMPACTION SUR LES RENDEMENTS DE TRANSMISSION

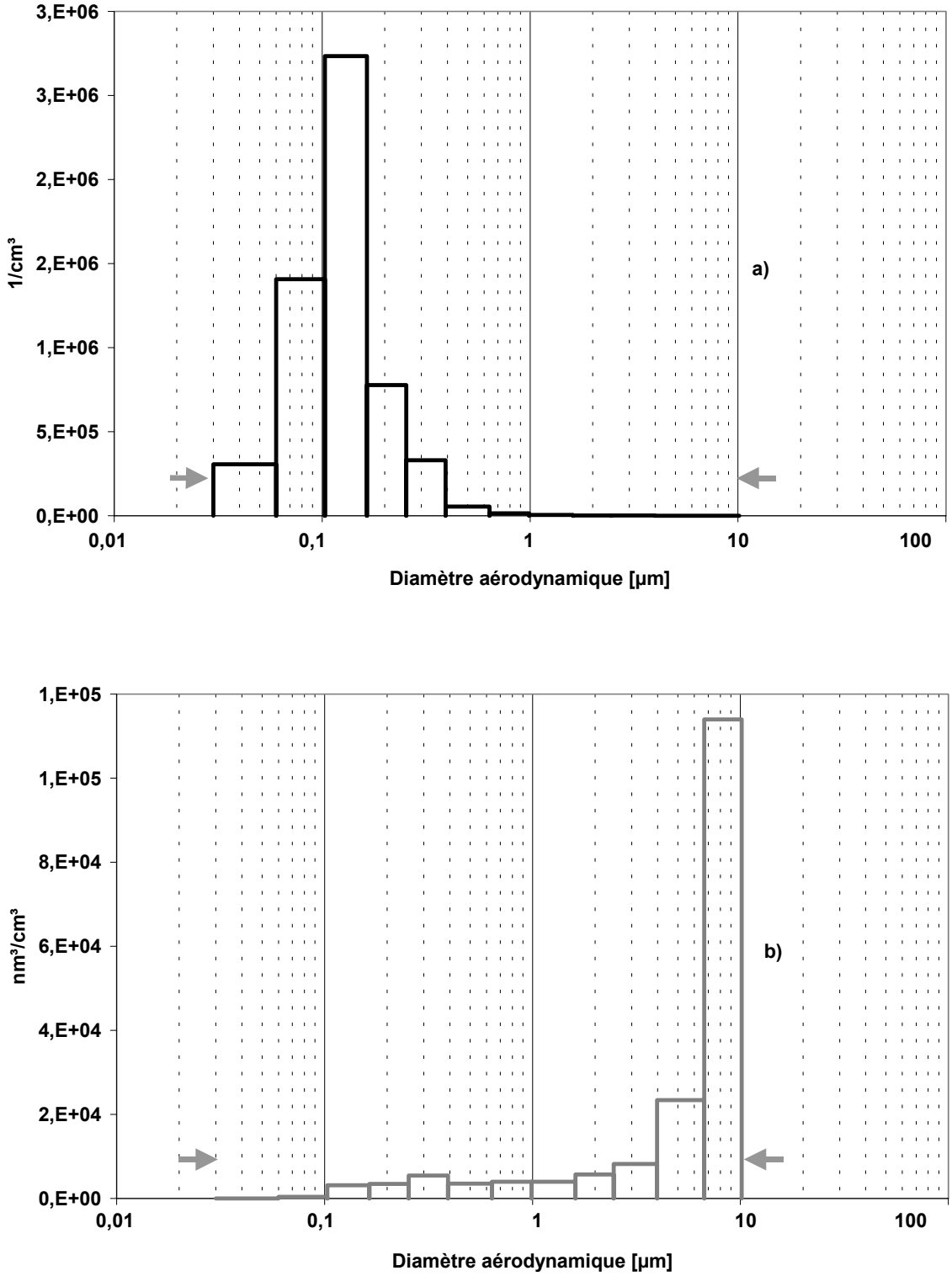
Comme le montre le tableau VII.5, les rendements de transmission exprimés en nombre sont supérieurs de 5 % aux rendements de transmission exprimés en masse.

Tableau VII.5. Comparaison des rendements de transmission des particules en masse et nombre.

Débit ($L.min^{-1}$)	Rendement en masse (%)	Rendement en nombre (%)
17	91 (± 10)	95 (± 6)
34	90 (± 24)	95 (± 4)

A première vue, la différence constatée n'est pas significative, compte tenu des incertitudes relatives aux deux modes de détermination. Néanmoins, il est important de noter que les deux modes de détermination ne considèrent pas tout à fait la même gamme de particules. Alors que les rendements de transmission en nombre sont limités aux particules de diamètre compris entre 0,03 et 8,24 µm (gamme de travail du ELPI), le rendement de transmission en masse prend en compte l'intégralité des particules. La différence constatée entre les deux déterminations peut donc provenir d'une médiocre transmission des particules de diamètre inférieur à 0,03 µm ou supérieures à 8,24 µm.

La faible transmission des particules de diamètre inférieur à 0,03 µm est vraisemblable. Il a d'ailleurs été observé que les rendements de transmission diminuaient pour des diamètres de particules inférieurs à 0,06 µm. Du fait de la nature de ces pertes (diffusion et/ou effet électrostatique), cette tendance suggère que les pertes vont être encore plus importantes pour les très petites particules (0,004 µm à 0,03 µm). Toutefois, les mesures de distribution granulométrique en nombre et en masse réalisées en amont du tube denuder pour la gamme étudiée laissent supposer que ces plus petites particules, qui représentent la quasi-totalité des particules en nombre, ne représentent qu'une infime fraction de la masse particulaire totale (Figures VII.6) et ne peuvent donc pas expliquer les 10% de pertes constatées lors des tests de transmission.



Figures VII.6. Distributions granulométriques en nombre (a) et en volume (équivalent masse) (b) des particules étudiées. Les flèches horizontales grises précisent le domaine d'étude du ELPI.

Dans ces conditions, les pertes en masse induites par le tube denuder seraient plutôt la conséquence d'une mauvaise transmission des particules de grand diamètre, non prises en

compte par le ELPI (particules de diamètre aérodynamique supérieur à 8,24 µm) qui bien que peu nombreuses, contribuent fortement à la masse particulaire totale. La perte d'une petite fraction de ces particules va directement se répercuter sur la perte en masse. Vu la taille de ces particules, le mécanisme responsable de ces pertes est supposé être l'impaction en entrée ou en sortie du tube denuder.

VII.6. IMPACT DES RESULTATS SUR L'EVALUATION DE LA PHASE PARTICULAIRE

Pour évaluer l'impact des pertes en particules sur la détermination des concentrations de HAP particulaires, il est nécessaire de disposer de distributions granulométriques de HAP. La plupart des données de distribution granulométrique disponibles dans la littérature concernent la gamme de particules de taille supérieure à 0,03 µm, notamment en raison des difficultés techniques pour séparer les particules de diamètre aérodynamique inférieur à 0,03 µm. L'utilité de ces données est ici limitée, puisque les particules qui risquent de poser un problème sont celles de diamètre aérodynamique inférieur à 0,04 µm (Cf. tableau VII.4.). Nous avons utilisé les distributions granulométriques fournies par Collin (2000) en milieu urbain (Paris), et à l'émission de véhicules diesel (banc à rouleaux) à l'aide d'un spectromètre diffusionnel et inertiel (SDI). Ce préleveur présente l'avantage de séparer les particules atmosphériques de diamètre compris entre 0,0075 et 7 µm en 14 classes. Toutes les distributions présentées par cet auteur montrent que la quantité de HAP associée aux particules de diamètre aérodynamique inférieur à 0,04 µm est minime, et que la grande majorité des HAP est associée aux particules de diamètre supérieur à 0,04 µm. Compte tenu de ces observations, nous pouvons considérer que les pertes en particules de diamètre inférieur à 0,04 µm n'ont pas d'effet significatif sur la valeur de la concentration en HAP particulaires globale obtenue avec le tube denuder.

VII.7. CONCLUSIONS

D'après les résultats obtenus, les rendements de transmission moyen des particules, obtenus expérimentalement pour la gamme de particules de diamètre aérodynamique compris entre 0,03 et 8,24 µm sont proches de 95%. Les rendements de transmission des particules de diamètre inférieur à 0,03 ont été évalués à partir de la théorie à 89, 73 et 25% respectivement pour les particules de diamètre égal à 0,02, 0,01, et 0,004 µm. Cependant, l'étude de l'impact global de ces pertes sur l'estimation de la phase particulaire suggère que ces pertes ne modifient pas significativement l'évaluation des concentrations de HAP particulaires.

De plus, les rendements obtenus au débit de 2 $m^3.h^{-1}$ (34 $L.min^{-1}$), sont tout à fait équivalents à ceux obtenus à 1 $m^3.h^{-1}$ (17 $L.min^{-1}$). Cela nous permet d'affirmer que le débit de prélèvement du tube denuder multi-annulaire peut au moins être augmenté jusqu'à 2 $m^3.h^{-1}$ sans altérer les rendements de transmission des particules. L'intérêt principal de cette augmentation du débit de prélèvement est d'augmenter le rendement de transmission des plus petites particules, par réduction du temps de séjour des particules dans le tube denuder et d'augmenter la sensibilité de la méthode, par accumulation d'une plus grande quantité de HAP sur le piège.

VIII. TUBE DENUDER ET SYSTEME DE PRELEVEMENT REGLEMENTAIRE : TEST COMPARATIF POUR LA MESURE DES HAP PARTICULAIRES

VIII.1. METHODOLOGIE

Le système d'échantillonnage généralement utilisé par les constructeurs automobiles (PSA Peugeot-Citroën, Renault), pour l'étude des niveaux de HAP particulaires à l'échappement de véhicules, consiste à placer un véhicule sur un banc à rouleaux et à prélever les émissions dans le tunnel de dilution lors de cycles normalisés sur deux filtres en fibres de verre Téflonnés (Pallflex T60A20) placés en série. L'avantage de ce système est la simplicité de sa mise en œuvre. L'inconvénient principal réside dans les artefacts potentiels d'adsorption de la phase gazeuse et de désorption de la phase particulaire qui peuvent lui être associés.

L'objectif de la présente étude est justement d'effectuer une comparaison entre le préleveur conventionnel et le tube denuder multi-annulaire, pour le prélèvement des HAP à l'émission afin d'évaluer l'importance des artefacts. Dans ce but, les deux préleveurs ont été utilisés simultanément, lors d'échantillonnages sur cycles normalisés, afin de comparer les teneurs de HAP particulaires obtenues.

VIII.2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

VIII.2.1. Conditions de génération des émissions diesel

Les prélèvements ont été réalisés à partir du banc à rouleaux (Figure VIII.1.), sur lequel était placé un véhicule diesel (Peugeot HdI 406-DW10ATED (ref 934 MQS 75), alimenté en carburant «GO PSA 2»).

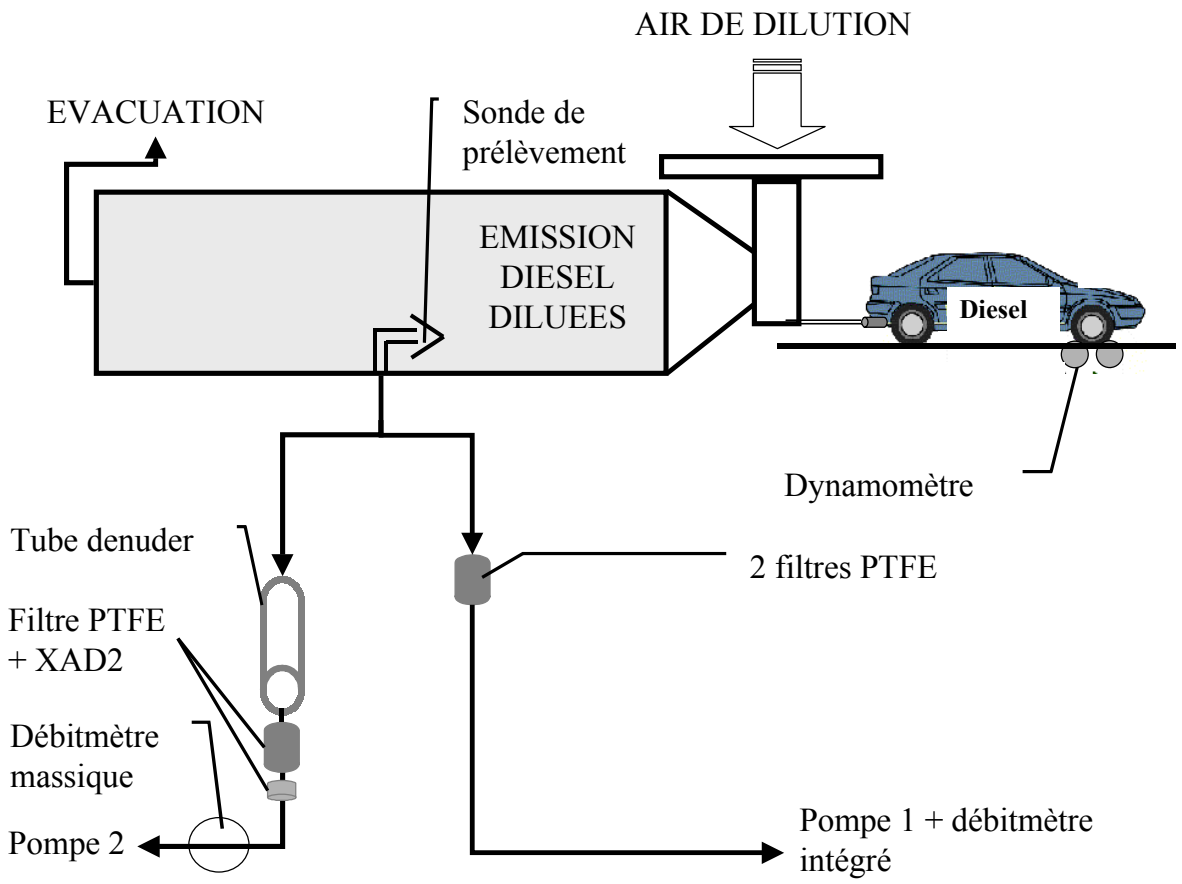


Figure VIII.1. Schéma du prélèvement simultané des émissions diesel avec le tube denuder et le préleveur réglementaire

L'ensemble des prélèvements a été réalisé au cours de cycles de conduite normalisés MVEG (Motor Vehicle Emission Group). Ce cycle, présenté sur le tableau VIII.1, est composé de deux périodes, censées reproduire des conditions de circulation urbaine et périurbaine proches de la réalité.

Tableau VIII.1. Description des conditions de conduite sur un cycle MVEG.

	Conditions de circulation	
	urbaine	péri-urbaine
Vitesse moyenne ($km.h^{-1}$)	19	62,6
Vitesse maximale ($km.h^{-1}$)	50	120
Durée (s)	195	400
Distance parcourue (km)	1,013	6,955

VIII.2.2. Conditions de prélèvement des émissions diesel

Le système de prélèvement dans le tunnel de dilution est le suivant :

- Préleveur «conventionnel», constitué de deux filtres en fibres de verre téflonnés de diamètre 47 mm, (Pallflex T60A20), placés en série,
- Préleveur «tube denuder multi-annulaire» constitué d'un denuder fraîchement enduit de résine XAD-4 suivi en aval d'un filtre en fibres de verre téflonnées de diamètre 47 mm, (Pallflex T60A20), et d'une cartouche contenant deux grammes de résine XAD-2 (Loiselle *et al.*, 1991). Cette configuration d'utilisation du tube denuder correspond à celle utilisée habituellement pour les prélèvements d'échantillons atmosphériques.

Deux cycles enchaînés pour une durée totale de 20 minutes sont nécessaires afin de produire suffisamment de HAP et de particules pour réaliser les analyses dans de bonnes conditions. Les deux préleveurs échantillonnent simultanément les effluents diesel à des débits de 20 $L.min^{-1}$, contrôlés par un débitmètre à flux massique.

Pendant l'échantillonnage, les paramètres débits et température des effluents sont continuellement surveillés. La comparaison de ces données d'un prélèvement à l'autre montre que ces paramètres varient au plus de 1% dans les conditions des tests (tableau VIII.2).

Tableau VIII.2. Stabilité des paramètres température et débit de Prélèvement.

	Moyenne sur un test	Variabilité inter-tests de la moyenne (n=4)
Température	28,4°C	± 1 %
Débit tube denuder	20,3 $L.min^{-1}$	± 1 %
Débit préleveur conventionnel	22,9 $L.min^{-1}$	< 1 %

Les différences de débit entre les deux préleveurs (tableau VIII.2) sont prises en compte lors de l'analyse des résultats.

La quantité de particules piégées est déterminée par gravimétrie comme précédemment pour l'étude des rendements de transmission de la phase particulaire. Les filtres ont été pesés immédiatement après le prélèvement, sans période de stabilisation dans une enceinte à température et humidité contrôlée, afin que tous les supports de prélèvements soient extraits dans la demi-heure qui suit la fin du prélèvement. Cette modification a été effectuée en raison des contraintes que nous nous sommes imposées pour limiter les pertes de HAP par

volatilisation avant l'analyse. Elle n'a pas d'impact sur la qualité des résultats, puisqu'elle s'applique simultanément aux deux préleveurs comparés.

VIII.3. RESULTATS

VIII.3.1. Etude de l'artefact de désorption des HAP particulaires

Nous avons dans un premier temps étudié l'artefact de désorption de HAP particulaires, qui peut être induit lors du prélèvement de la phase particulaire avec un filtre de préleveur conventionnel. Celui-ci étant difficilement directement quantifiable (Cf. chapitre II.2.1.), nous avons considéré le cas du préleveur type tube denuder.

VIII.3.1.1. Etude du phénomène avec un préleveur type tube denuder

Pour étudier le phénomène de désorption des HAP particulaires induit par le flux d'air passant au travers du piège, le filtre PTFE et la résine XAD-2 placés en aval du tube denuder ont été analysés séparément et comparés, au cours des deux premières expérimentations. En effet, les HAP piégés sur la résine proviennent forcément d'un phénomène de désorption de la phase particulaire, car aucun des HAP présents en totalité en phase gazeuse dans les conditions expérimentales n'y a été détecté. Les résultats sont présentés sur la figure VIII.2. Bien entendu, seuls les HAP présents sur le filtre et sur la résine XAD-2 ont pu être étudiés.

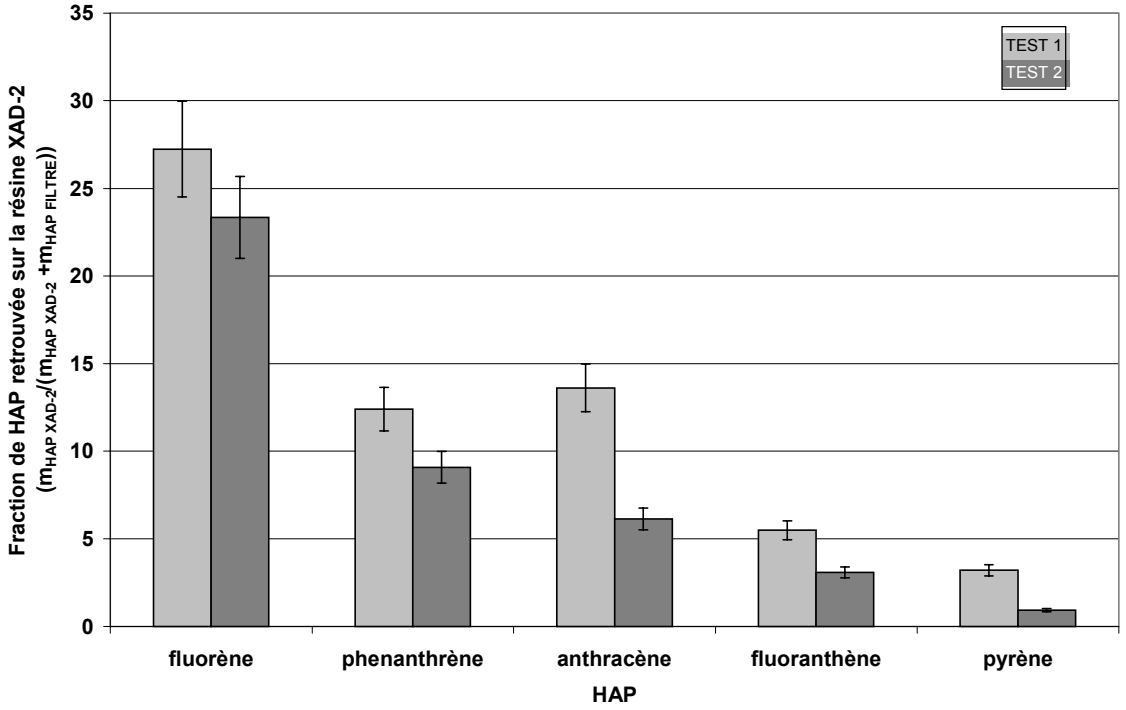


Figure VIII.2. Fractions de HAP particulaires désorbés et récupérés par la résine XAD-2.

Pour les deux tests effectués, les résultats sont cohérents et mettent en évidence un phénomène de désorption pour une fraction des HAP particulaires piégés sur le filtre (figure VIII.2.). Ces pertes par désorption s'élèvent à 25% (± 3), 11% (± 2), 10% (± 5), 4% (± 2) et 2% (± 2), respectivement pour le fluorène, pour le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène et le pyrène (la variabilité obtenue sur les deux tests est indiquée entre parenthèses).

Le mécanisme à l'origine de la désorption de ces HAP particulaires est le déséquilibre qui existe entre la phase gaz et la phase particulaire au niveau du filtre du tube denuder. La totalité de la phase gazeuse étant éliminée en amont du filtre par le tube denuder, les HAP particulaires, une fois piégés sur le filtre sont soumis pendant le prélèvement, à un flux d'air débarrassé de HAP gazeux. Conformément à la théorie de l'équilibre gaz-particule (Pankow, 1987), les HAP particulaires, vont avoir tendance à se désorber pour rétablir l'équilibre thermodynamique gaz-particule.

Il est d'abord important de noter que c'est un flux d'air complètement dépourvu des HAP gazeux (piégés en amont par le tube), qui traverse le filtre. Conformément à la théorie de l'équilibre gaz-particule, un équilibre gaz-particule tente de s'établir, par désorption des HAP particulaires, mais le passage du flux d'air tend constamment à maintenir une concentration en HAP gazeux quasiment nulle à proximité du filtre. Dans ces conditions la totalité des HAP particulaires devrait théoriquement être désorbée. Les résultats expérimentaux montrent que ce n'est pas le cas puisque seule une fraction réduite de chacun des HAP particulaires se désorbe. La contradiction entre la théorie et l'expérience peut s'expliquer par les cinétiques de désorption qui limiteraient la désorption des HAP particulaires (Kamens *et al.*, 1995 ; Kamens et Coe, 1997 ; Rounds et Pankow, 1990 ; Rounds *et al.*, 1993 ; Strommen et Kamens, 1997, 1999). Dans cette hypothèse, les résultats tendent à montrer que les différents HAP ne se désorbent pas à la même vitesse, puisque l'importance de la fraction de HAP particulaire désorbée varie selon le HAP considéré. Plus le composé est volatile, et plus il a tendance à se désorber. Cette tendance est illustrée figure VIII.3, où une bonne corrélation ($r^2 \cong 0{,}98$) entre l'importance de la désorption et la pression de vapeur saturante à l'état surfondu ($P°_L$) (à 25°C) des composés a été obtenue.

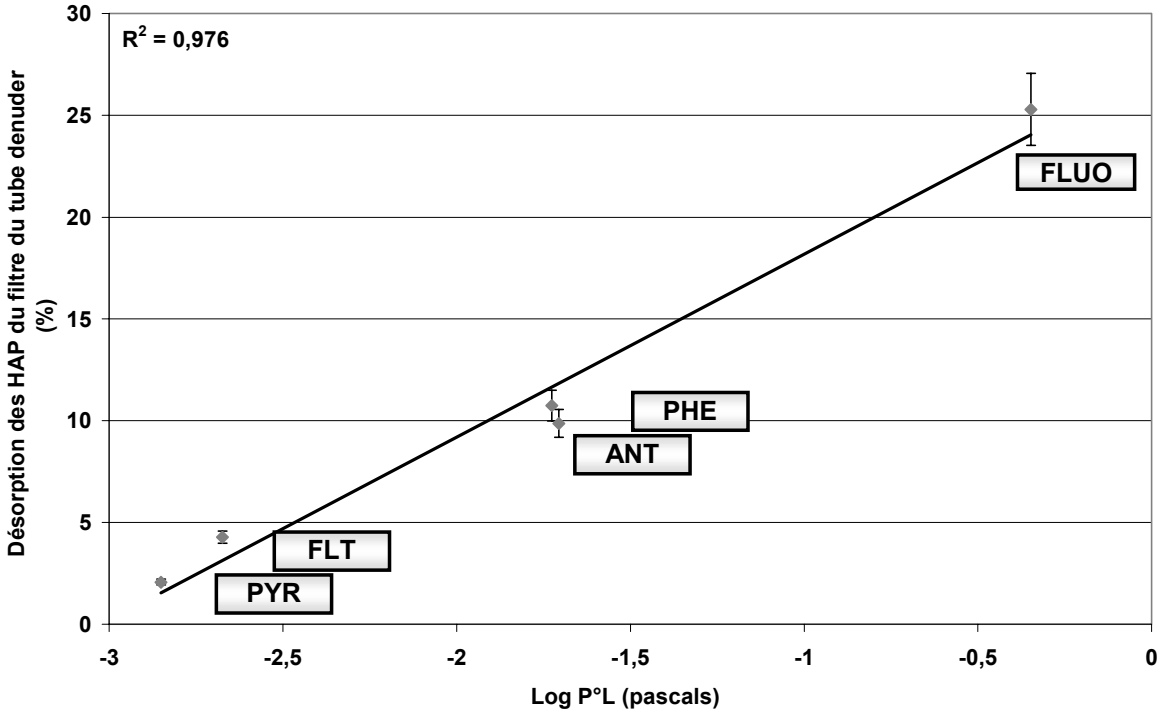


Figure VIII.3. Fraction de HAP particulaires désorbés (et récupérés par la résine XAD-2) en fonction de $P°_L$ (pression de vapeur saturante à l'état surfondu).

VIII.3.1.2. Extrapolation des résultats au cas du préleveur conventionnel

Dans le cas de préleveurs conventionnels, constitués d'un filtre et d'un adsorbant solide placé en aval, l'artefact de désorption n'est pas quantifiable, car les composés désorbés sont mêlés à la fraction gazeuse lors du piégeage sur l'adsorbant solide. Certains auteurs ont considéré que les pertes de HAP particulaires obtenus avec le filtre d'un tube denuder pouvaient être utilisées pour évaluer l'importance de l'artefact de désorption avec un filtre conventionnel (Eatough, 1999 ; Lewis et Coutant, 1999). Toutefois, les résultats doivent être interprétés avec précaution, car contrairement au filtre conventionnel, qui est soumis à un flux contenant encore la fraction de HAP gazeux, le filtre du tube denuder est traversé par un flux dépourvu des HAP gazeux. Il est donc fort probable que cette méthode d'évaluation conduise à une surestimation des pertes par désorption de HAP particulaires avec un filtre conventionnel. En tenant compte de ces réserves, nous pouvons considérer que les 2 à 25% de HAP particulaires intermédiaires (fluoranthène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, et pyrène) volatilisés du filtre du tube denuder représentent une limite supérieure au phénomène de désorption dans le cas du préleveur conventionnel. En considérant les conditions expérimentales des prélèvements (T = 28,4°C, particules fraîchement formées), l'artefact de désorption avec un préleveur conventionnel (type haut débit) peut être considéré comme négligeable dans la plupart des conditions de prélèvement habituellement rencontrées dans l'atmosphère

(température moyenne souvent moins élevée, particules plus âgées). Ce résultat coïncide avec les conclusions formulées par ces auteurs ayant étudié ce type d'artefact (Kamens *et al.*, 1999 ; McDow et Huntzicker, 1990 ; Turpin *et al.*, 1994).

VIII.3.2. Etude de l'artefact d'adsorption de HAP gazeux sur le filtre du préleveur conventionnel

VIII.3.2.1. Essais préalables

Nous avons d'abord voulu vérifier que les deux points de prélèvement, nécessaires à l'échantillonnage simultané des émissions avec le tube denuder et le préleveur conventionnel étaient équivalents et permettaient d'obtenir des échantillons comparables. Pour cela, nous avons comparé les masses de particules collectées par les deux préleveurs lors de 7 tests consécutifs.

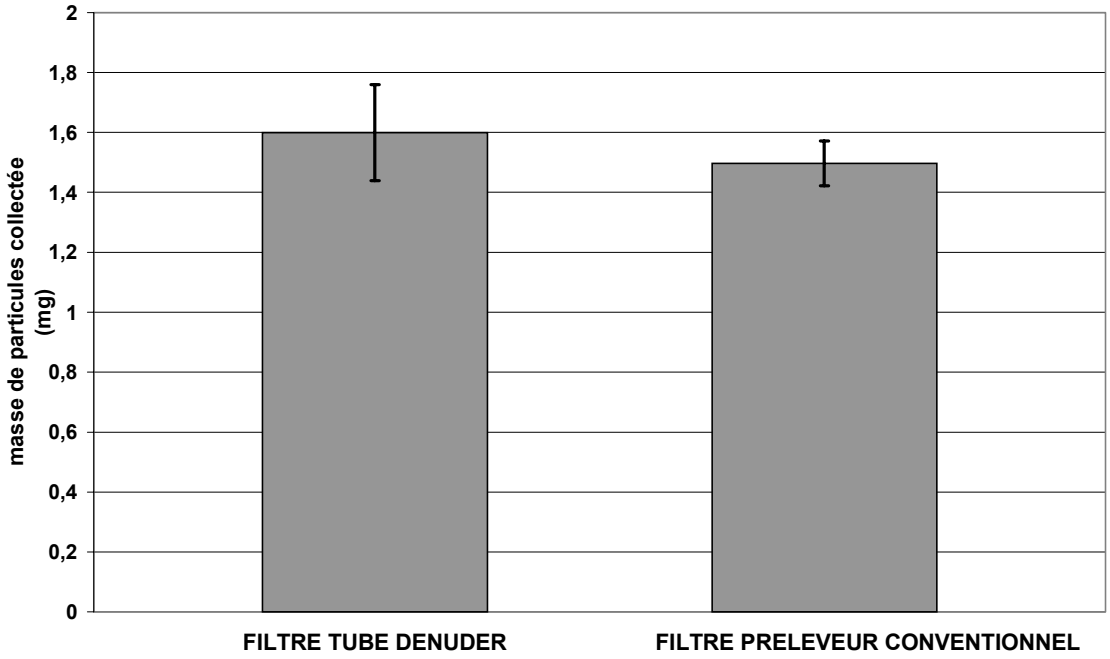


Figure VIII.3. Comparaison des masses de particules collectées par les deux préleveurs (valeurs obtenues à partir de 7 tests).

Les quantités de particules recueillies par les deux préleveurs sont similaires, aux incertitudes près. Il peut donc être admis que les deux points de prélèvement n'introduisent pas de biais significatif dans nos mesures.

VIII.3.2.2. Comparaison des quantités de HAP piégées par les filtres des deux préleveurs

Nous avons pu comparer, les quantités de HAP particulaires déterminées à partir du dispositif de prélèvement des particules (filtre + XAD-2) propre au préleveur type «tube denuder» avec celles déterminées à partir du filtre du préleveur conventionnel, pour les HAP compris entre le phénanthrène et le benzo(a)pyrène (inclus). Les résultats sont exprimés par le rapport Q_{FTD}/Q_{F1PC}, (figure VIII.4.) où Q_{FTD} et Q_{F1PC} sont respectivement les quantités de HAP (ng) piégées par le filtre du tube denuder et les quantités de HAP piégées par le premier filtre du préleveur conventionnel. On notera qu'avec le préleveur type «tube denuder», on s'affranchit du phénomène de désorption puisque les composés volatilisés sont récupérés par la cartouche de résine. Par contre, ce phénomène de désorption n'est pas pris en compte avec le préleveur conventionnel, car en aval du filtre, les HAP désorbés sont mélangés avec les HAP initialement gazeux. En conséquence, les rapports Q_{FTD}/Q_{F1PC} calculés sont les rapports minimums. Ils pourraient éventuellement être légèrement supérieurs s'il avait été possible de tenir compte des pertes par désorption du prélèveur conventionnel.

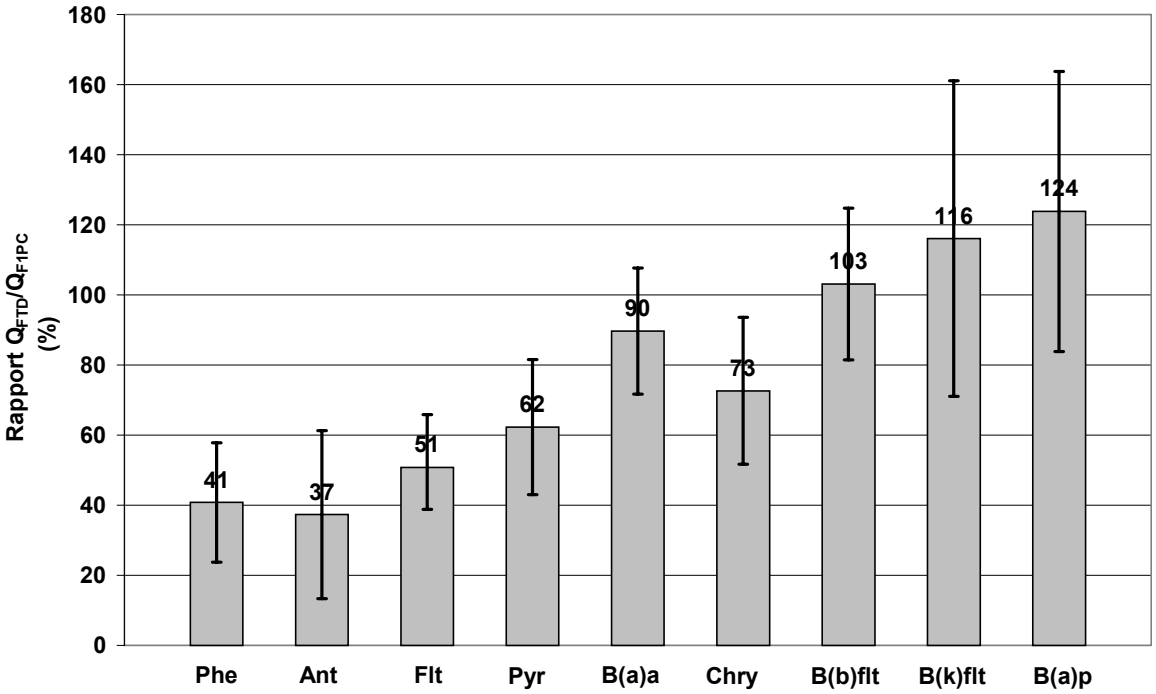


Figure VIII.4. Comparaison des quantités de HAP piégés par les filtres des deux systèmes de prélèvement (filtre 1 du préleveur conventionnel et filtre du tube denuder).

Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type des résultats obtenus (n=4). Cette variabilité des résultats n'est pas surprenante, car elle inclut la variabilité des émissions de HAP d'un test à l'autre, l'incertitude sur le prélèvement, ainsi que sur l'analyse. De plus, l'incertitude sur

l'analyse est considérablement augmentée ici, comparée aux incertitudes de ± 5% obtenues à partir de solution étalons. Cette augmentation provient essentiellement de l'effet de la matrice environnementale sur l'intégration des pics (coélution des HAP avec d'autres composés fluorescents, notamment les nombreux HAP méthylés et isomères, qui ont été coextraits).

Les résultats obtenus nous permettent de mettre en évidence de grandes différences dans l'évaluation de la phase particulaire prélevée avec le préleveur conventionnel et avec le tube denuder (figure VIII.4). En effet, alors que des résultats similaires sont obtenus pour les HAP les plus lourds (Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Benzo(a)pyrène), un écart croissant, du chrysène au phénanthrène, apparaît entre les deux préleveurs. En détail, les quantités de phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, Benz(a)anthracène, chrysène, piégées par le filtre et la cartouche d'XAD-2 du tube denuder représentent 41% (± 17), 37% (± 24), 51% (± 15), 62% (± 20), 90% (± 14), et 73% (± 18) des quantités piégées par le filtre du préleveur conventionnel. Les quantités de HAP piégés (phénanthrène à chrysène) par le filtre et la cartouche du tube denuder représentent en moyenne 59% de celles piégées par le filtre du préleveur conventionnel.

Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature, comme le montre le tableau VIII.3. Pour permettre une comparaison significative, les principaux paramètres susceptibles d'influer sur la différence constatée entre les deux préleveurs sont précisés : durée du prélèvement, température, temps de séjour des particules dans le tube denuder, importance de la surface d'adsorption du filtre comparée à la surface d'adsorption des particules collectées, et vélocité du flux d'air au travers du filtre. Ce dernier paramètre a été évalué à partir du rapport débit de prélèvement/surface exposée du filtre, calculée à partir de la surface «efficace» du filtre, égale à 12,5 cm^2 (un filtre de 47 mm de diamètre représente une surface totale de 17,5 cm^2 auxquels il faut retrancher la surface occupée par le support de filtre) et du débit de prélèvement, égal à 20 $L.min^{-1}$. L'importance de la surface d'adsorption du filtre comparée à la surface d'adsorption des particules collectées permet de rendre compte du rôle que peuvent jouer les particules dans l'adsorption des gaz. Ce paramètre est difficile à déterminer précisément, car la surface d'adsorption supplémentaire apportée par les particules collectées est progressive et irrégulière. Il peut toutefois être évalué à partir des données disponibles de surface spécifiques des particules (diesel et urbaines) et des filtres (Sheffield et Pankow, 1994), ainsi que de la masse du filtre, et des particules piégées à l'issu du prélèvement.

Tableau VIII.3. Récapitulatif des résultats précédemment obtenus sur l'évaluation de Q_{FTD}/Q_{F1PC}
(n)* : nombre de tubes formant le tube denuder annulaire

	Caractéristiques du tube denuder		Caractéristiques du filtre				
Référence	Longueur des tubes (cm)	Temps de séjour dans le tube denuder (s)	Surface filtre / Surface particules	Vitesse au travers du filtre ($cm.s^{-1}$)	T°C	Durée (min)	Rapport Q_{FTD}/Q_{F1PC} (%)
Schauer *et al.*, 1999	40 (4)*	0,17	_	15	25 à 35	15	55 (composés organiques)
Kamens *et al.*, 1994	40 (4)*	0,17	10 à 1	30 $cm.s^{-1}$	24	15	Fluoranthène 60 Pyrène 70
Notre étude	28,5 (8)*	0,8	3 à 0,5	30 $cm.s^{-1}$	28	15	Fluoranthène 50 Pyrène 60 Moyenne/6 HAP 60

Les résultats de Kamens et al (1994) (tableau VIII.3) sont particulièrement intéressants. En effet, Kamens *et al.* (1994), ont travaillé sur des particules diesel fraîchement émises par un véhicule automobile, dans des conditions expérimentales proches des nôtres. Toutefois, le temps de séjour des particules au sein du tube denuder est 4 fois moins important dans l'étude de Kamens que dans la nôtre. Malgré cette différence de protocole expérimental, les résultats obtenus sont équivalents aux incertitudes près (tableau VIII.3). Kamens *et al* (1994) avaient attribué l'excès de HAP prélevés par le filtre du préleveur conventionnel à un artefact d'adsorption de la phase gazeuse sur le filtre du préleveur conventionnel. Cette hypothèse est justifiée par la surface du filtre qui peut représenter de nombreux sites d'adsorption (Hart et Pankow, 1994 ; Mader et Pankow, 2000 ; McDow et Huntzicker, 1990 ; Turpin *et al.*, 1994, 2000), et ainsi conduire à une surestimation de la phase particulaire. En formulant cette hypothèse, Kamens *et al.* (1994) ont négligé la possibilité d'un artefact de désorption des HAP particulaires au sein du tube denuder, qui conduirait à des résultats similaires, mais qui serait du à une sous-estimation de la phase particulaire sur le filtre du tube denuder. En effet, le déséquilibre crée par le piégeage de la phase gazeuse est susceptible d'induire une désorption des HAP particulaires dans le tube denuder. Si le temps de séjour des particules au sein du tube denuder est supérieur au temps nécessaire pour la désorption de HAP particulaires, ce phénomène doit être pris en compte (Feilberg *et al.*, 1999 ; Kamens *et al.*,

1995 ; Kamens et Coe, 1997 ; Rounds *et al.*, 1993 ; Strommen et Kamens, 1997, 1999 ; Turpin *et al.*, 1999).

La possibilité de ces deux artefacts potentiels va être envisagée dans le cas spécifique de nos expériences.

- Artefact de désorption de HAP particulaires au sein du tube denuder

Le temps nécessaire au rétablissement de l'équilibre gaz-particule, par désorption des HAP particulaires soumis à une atmosphère appauvrie en HAP gazeux, va dépendre du composé considéré, du type de particules (nombre, distribution granulométrique), de la température, et du gradient de concentration. Les quelques études menées montrent que ce temps est compris entre quelques dixièmes de secondes et plusieurs heures selon les conditions expérimentales (Kamens et Coe., 1997 ; Kamens et al., 1995 ; Rounds et Pankow, 1990 ; Rounds et al., 1993 ; Teinemaa et al, 2002 ; Turpin et al., 1999). Les résultats obtenus sur la volatilisation des HAP particulaires piégés sur le filtre placé en aval du tube denuder (Cf. chapitre VIII.3.1.1.), montrent que sur l'ensemble d'un prélèvement de 20 minutes, de 5 à 15% des HAP particulaires de volatilité intermédiaire (anthracène, phénanthrène, fluoranthène, pyrène), se sont désorbés pour tenter de rétablir l'équilibre gaz-particule, constamment maintenu en faveur de la phase particulaire (le filtre est continuellement soumis à un flux d'air ne contenant pas de HAP gazeux puisque le tube denuder les a piégé). Cette expérience ne reproduit pas exactement les conditions rencontrées dans le tube denuder, notamment parce que les particules piégées par le filtre ne sont pas soumises au même environnement que lorsqu'elles sont suspendues dans le flux d'air. Toutefois, les résultats obtenus nous suggèrent que le phénomène de désorption des HAP particulaires est long (plusieurs minutes) dans nos conditions expérimentales. Aussi la désorption au cours des 0,8 secondes représentant leur temps de séjour au sein du tube denuder multi-annulaire peut être considérée comme négligeable.

- *Artefacts d'adsorption de HAP gazeux sur le filtre 1 du préleveur conventionnel,*

L'importance de l'artefact d'adsorption de composés gazeux sur le filtre à particules de préleveurs conventionnels a été étudiée par de nombreux auteurs (Hart et Pankow, 1994 ; Kamens *et al.*, 1994 ; Kirchstetter *et al.*, 2001 ; Mader et Pankow, 2000 ; Mader et Pankow, 2001a ; Mader et Pankow, 2001b ; McDow et Huntzicker, 1990 ; Storey *et al.*, 1995 ; Turpin et al, 1994). La méthode généralement utilisée pour quantifier l'artefact d'adsorption consiste à placer deux filtres en série lors des prélèvements. On considère alors que la quantité de composés adsorbés sur le 2ème filtre correspond à la quantité de composés gazeux adsorbés sur le premier filtre. L'artefact d'adsorption correspond au rapport :

$$\%\,Adsorption = \frac{Q_{F2PC}}{Q_{F1PC}} \times 100 \qquad \text{(VIII.1)}$$

Où Q_{F2PC} et Q_{F1PC} sont les quantités de HAP piégés (ng) par le premier et le deuxième (aval du premier) filtre du préleveur conventionnel.

Mais cette méthode n'est valable que si les deux filtres présentent des surfaces d'adsorption équivalentes. Cette condition n'est plus respectée dès lors que des particules ont été collectées en quantité significative sur le premier filtre, car la surface d'adsorption du premier filtre est alors augmentée par les particules collectées. Cette surface d'adsorption supplémentaire peut être négligée devant la surface spécifique du filtre, dans le cas de prélèvements atmosphériques, en raison des faibles concentrations de particules et de leur surface spécifique, relativement basse (surface spécifique des particules urbaines comprise entre 1,7 et 2,5 $m^2.g^{-1}$ selon Sheffield et Pankow (1994)). Dans nos conditions expérimentales, la surface d'adsorption apportée par les particules diesel doit être prise en compte, étant données les fortes concentrations de particules (3,5 $mg.m^{-3}$), et leur grande surface spécifique. En prenant une surface spécifique particulaire des particules diesel comprise entre 18 $m^2.g^{-1}$ (Kamens *et al.*, 1995) et 100 $m^2.g^{-1}$ (Kittelson, 1998), la surface spécifique des particules collectées représente entre 270 et 1600 cm^2 de surface d'adsorption supplémentaire. Le filtre utilisé représente une surface d'adsorption totale d'environ 600 cm^2 (valeur déduite à partir de la surface spécifique de 48 $cm^2.cm^{-2}$ de filtre, estimée par Sheffield et Pankow, (1994) et à partir de la surface exposée du filtre, égale à 12,5 cm^2). L'aire spécifique que représente nos particules n'est donc plus négligeable, puisqu'elle représente de 0,5 à 3 fois la surface du filtre vierge.

L'artefact d'adsorption est donc difficilement quantifiable directement, compte tenu du cas spécifique de nos expériences. Nous pouvons toutefois, en comparant nos résultats avec l'ensemble des résultats obtenus au cours des études de l'artefact d'adsorption du filtre conventionnel (tableau VIII.4), préjuger de la possibilité d'un artefact d'adsorption, et essayer d'évaluer son importance, compte tenu de nos conditions expérimentales (tableau VIII.4). Pour permettre une comparaison significative, les principaux paramètres susceptibles d'influer sur l'importance de l'artefact d'adsorption (vitesse du flux d'air au travers du filtre, durée du prélèvement, importance de la surface d'adsorption du filtre comparée à la surface d'adsorption des particules collectées, et température) sont aussi précisés.

Tableau VIII.4. Récapitulatif des résultats précédemment obtenus sur l'évaluation de l'artefact d'adsorption de composés gazeux sur le filtre à particules du préleveur conventionnel.

Référence	Vitesse au travers du filtre	Surface filtre /Surface particules	Durée de prélèvement	Température	Adsorption
Cotham et Bidleman, 1992	15-20 $cm.s^{-1}$	5	24-36 h	20°C	25-50% (composés organiques)
Hart et Pankow, 1994	50 $cm.s^{-1}$	80	6 h	9-31°C	20-60% (HAP)
Ligocki et Pankow, 1989	30-60 $cm.s^{-1}$	>> 1	5-30 h	5-10°C	30% (HAP) 30-70% (alcanes)
McDow et Huntzicker, 1990	40 $cm.s^{-1}$	>> 1	24 h	0-35°C (janvier-juillet)	15-50% (composés organiques)
Turpin *et al.*, 1994	40 $cm.s^{-1}$	>> 1	12 h	Août	30% (composés organiques)
Notre étude	25-30 $cm.s^{-1}$	2 à 0,3	0,25 h	28,4°C	?

L'étude de ce tableau nous apporte des informations importantes : tous les résultats convergent systématiquement vers la même conclusion, qui considère qu'un artefact d'adsorption de composés organiques semivolatiles gazeux a lieu sur le filtre, et engendre selon les conditions expérimentales et le composé considéré une surestimation de 10 à 60% de la phase particulaire pour les composés organiques semivolatiles, (Cotham et Bidleman, 1992 ; Hart et Pankow, 1990 ; Ligocki et Pankow, 1989 ; McDow et Huntzicker, 1990 ;

Turpin *et al.*, 1994). En considérant nos conditions expérimentales, la présence d'un artefact d'adsorption sur le filtre du préleveur conventionnel ne laisse apparemment aucun doute. De plus, compte tenu de nos conditions expérimentales, celui-ci va se situer dans les valeurs hautes des estimations, principalement en raison de la surface d'adsorption supplémentaire que représentent les particules collectées. Ainsi, dans notre cas, un artefact moyen d'adsorption pour les HAP intermédiaires (du phénanthrène au chrysène) de 30-40 % semble raisonnable,

Cette estimation nous suggère que la différence constatée entre le préleveur conventionnel et le tube denuder, égale en moyenne à 40 % pour les HAP intermédiaires, est justifiée dans sa quasi-totalité par la présence d'un artefact d'adsorption des HAP gazeux sur le filtre conventionnel.

VIII.4. CONCLUSIONS

Cette série d'expériences nous a permis de mettre en évidence les deux principaux artefacts susceptibles d'avoir lieu avec le filtre du préleveur conventionnel : désorption de HAP particulaires et adsorption de HAP gazeux. L'importance relative de ces deux artefacts est très délicate à prévoir car ils vont dépendre de nombreux paramètres (débit, surface de filtre, température, concentrations en HAP gazeux et en particules, temps de prélèvement). Toutefois, dans la majorité des expérimentations présentées par la littérature, l'artefact d'adsorption est prédominant. Dans les conditions expérimentales pratiquées (débit de 20 $L.min^{-1}$, surface de filtre de 12,5 cm^2, température de 28°C, concentration totale de HAP gazeux de l'ordre de 400 $ng.m^{-3}$, concentration de particules de l'ordre de 3,5 $mg.m^{-3}$, temps de prélèvement de 20 minutes), l'artefact d'adsorption semble majoritaire. Il conduit à une surestimation moyenne de la phase particulaire pour les HAP intermédiaires estimée à 30-40 %. Le remplacement des préleveurs conventionnels par des systèmes «tube denuder» est fortement souhaitable lors d'étude de la distribution entre phases puisque ce nouveau type de préleveur n'est pas soumis à cet artefact d'adsorption. On notera de plus que le temps de transit des particules au sein du tube denuder de 0,8 secondes semble insuffisant pour causer une désorption significative des HAP particulaires.

IX. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISTRIBUTION GAZ-PARTICULE DES HAP ATMOSPHERIQUES

Le principal objectif de ce chapitre est d'étudier la répartition des HAP atmosphériques entre les phases gazeuse et particulaire à l'aide du tube denuder multi-annulaire. En effet, les résultats obtenus précédemment (Cf. chapitres VI, VII, VIII) nous permettent de considérer actuellement ce préleveur comme le plus approprié pour étudier la distribution gaz-particule des HAP, et plus particulièrement celle du phénanthrène, de l'anthracène, du fluoranthène, et du pyrène, pour lesquels le préleveur conventionnel surestime généralement la phase particulaire. Deux séries de prélèvements ont pu être menées à l'issu des expériences de validation du tube denuder, l'une à l'émission d'un véhicule diesel, et l'autre en atmosphère urbaine de fond.

IX.1. CONDITIONS DE PRELEVEMENT

IX.1.1. A l'échappement d'un véhicule diesel

L'étude de la distribution gaz-particule des HAP à l'échappement a été menée à partir d'émissions fraîches d'un véhicule diesel placé sur le banc à rouleaux et accomplissant deux cycles MVEG enchaînés (Cf. chapitre VIII), pour une durée d'échantillonnage de 20 minutes. Cinq tests ont été réalisés dans cette configuration.

IX.1.2. Echantillons atmosphériques

Une station urbaine dense (Cinq-avenues), représentative de la pollution urbaine de fond à Marseille a été choisie. Elle est situé à 60 mètres d'altitude. Le protocole d'échantillonnage a été décrit précédemment (Cf. chapitre VI.3.6.). La durée d'échantillonnage est comprise entre 6 et 8 heures, pour prélever des quantités de HAP facilement quantifiables. Généralement le prélèvement est lancé le matin vers 9h le matin et est arrêté vers 16h, afin de minimiser l'amplitude des variations de concentrations et de température. La campagne de prélèvement a été réalisée entre le 30 janvier et le 6 février 2002. Au total, 6 prélèvements ont été effectués.

Le tableau IX.1. rassemble le détail des prélèvements effectués. Pour les prélèvements atmosphériques, les valeurs moyennes de température, d'humidité et de concentration de particules, ainsi que l'amplitude des variations sur la durée de prélèvement y sont indiquées. Les concentrations des différents HAP en phases gazeuse et particulaire ainsi qu'un exemple de chromatogramme obtenu sont indiqués en annexes (Cf. Annexes 1 et 2). Dans le cas des

échantillons d'émissions diesel, la valeur moyenne des concentrations en particules est reportée avec son incertitude, toutes deux calculées à partir des cinq tests effectués dans des conditions identiques. Les valeurs de température correspondent à la moyenne obtenue sur la durée du test. L'écart type qui lui est associé correspond à l'amplitude des variations de température. Lors de ces tests, la température augmentait régulièrement, de 24°C à 32°C.

Tableau IX.1. Conditions de prélèvements des échantillons atmosphériques et d'émission diesel.

Echantillon	Milieu échantillonné	Date	Température °C	Humidité Relative %	Concentration de particules $\mu g.m^{-3}$	Volume prélevé m^3
Marseille 1	Atmosphère Urbaine	30/01/02	12,6 ± 0,6	75,1 ± 4,1	22 ± 7	8,1
Marseille 2		31/01/02	12,2 ± 0,7	68,5 ± 2,5	22 ± 6	8,1
Marseille 3		04/02/02	12,2 ± 0,8	68,5 ± 3,9	25 ± 6	6,5
Marseille 4		05/02/02	12,4 ± 0,8	78,9 ± 2,6	20 ± 8	8,1
Marseille 5		06/02/02	11,9 ± 1,3	60,9 ± 10,4	9 ± 3	6,3
Marseille 6		07/02/02	13,2 ± 1,3	47,4 ± 2,8	13 ± 1	6,2
PSA 1	Emissions diesel	02/02	28,4 ± 4,2	n.d.	3748 ± 190	0,410
PSA 2		02/02	28,2 ± 4,2	n.d.	3748 ± 190	0,410
PSA 3		02/02	28,6 ± 4	n.d.	3748 ± 190	0,410
PSA 4		02/02	28,2 ± 4,2	n.d.	3748 ± 190	0,410
PSA 5		02/02	28,8 ± 4	n.d.	3748 ± 190	0,410

IX.2. MESURE DES CONCENTRATIONS DE PARTICULES

Lors des prélèvements atmosphériques, les concentrations de particules ont été mesurées à l'aide d'un TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance). Cette technique basée sur le principe de la balance à quartz, mesure l'accumulation en masse des particules sur un filtre fixé sur un quartz oscillant. La variation de masse est utilisée pour mesurer en continu la masse des particules accumulée. La précision de cet appareillage est de 1% (indication constructeur). Pour que le dispositif expérimental soit homogène, le tube denuder et le TEOM ont été équipés de têtes de prélèvement 2,5 µm.

Pour les prélèvements à l'émission, le TEOM n'étant pas disponible, les concentrations de particules ont été mesurées par gravimétrie. Compte tenu des incertitudes sur la pesée (± 1,5%), et sur le volume prélevé (± 1,5%), les concentrations particulaires sont connues avec une incertitude inférieure à ± 3%.

IX.3. RESULTATS

IX.3.1. Effet de la pression de vapeur

Nos prélèvements nous ont permis d'étudier la répartition des HAP gazeux et particulaires en fonction de leur pression de vapeur saturante ($P°_L$). Pour cela, nous avons utilisé l'équation théorique développée par Pankow (1999) qui relie le logarithme du coefficient de partition au logarithme de la pression de vapeur saturante des HAP :

$$Log\ Kp = -Log\ P°_L + Log\left[\frac{N_S \times a_{tsp} \times T \times e^{\frac{(Ql-Qd)}{RT}}}{1600}\right] + Log\left[\frac{f_{om} \times 760 \times R \times T}{MW_{om} \times \gamma_{om} \times 10^6}\right] \quad \text{(IX.1)}$$

Où N_S est le nombre de sites sur la particule (mole.cm^{-2}), a_{tsp} est la surface spécifique de la particule (cm^2.µg^{-1}), Q_l et Q_v sont les enthalpies de désorption et de vaporisation (kJ.mole^{-1}), R est la constante universelle des gaz parfaits (8,314.10^{-3} kJ. K^{-1}.mol^{-1}) et T est la température en Kelvins. Le terme $P°_L$ (en torrs) est la pression de vapeur saturante du composé pris à l'état liquide. f_{om} est la fraction massique de phase absorbante, constituée par la fraction organique particulaire, MW_{om} est la masse molaire moyenne de la phase absorbante, γ_{om} est le coefficient d'activité du composé considéré dans la phase absorbante (sans unité). Sous une forme simplifiée, (IX.1) devient :

$$Log\ Kp = m_r Log\ P°_L + br \quad \text{(IX.2)}$$

Avec b_r, considéré comme une constante :

$$b_r = Log\left[\frac{f_{om} \times 760 \times R \times T}{MW_{om} \times \gamma_{om} \times 10^6}\right] + Log\left[\frac{N_S \times a_{tsp} \times T \times e^{\frac{(Ql-Qd)}{RT}}}{1600}\right] \quad \text{(IX.3)}$$

Le choix des valeurs des pressions de vapeur saturante à l'état surfondu pour chacun des HAP étudiés, parmi les nombreuses valeurs disponibles dans la littérature, constitue une étape délicate. En effet, les valeurs peuvent diverger selon leur source, du fait des différentes techniques de mesure utilisées (Jang *et al.*, 1997). Il est donc préférable d'utiliser un ensemble de valeurs, issu d'une même méthode, afin de minimiser l'incertitude sur ce paramètre. La base de données que nous avons utilisée est celle d'Allen (1997, 1999), car elle regroupe l'ensemble des HAP étudiés dans notre étude. De plus, cette base de données fournit les

pressions de vapeur saturante à l'état de liquide surfondu de 18 HAP (en pascals), en fonction de la température :

$$Log\, P°_L = \frac{-A_l}{T} + B_l \qquad \text{(IX.4)}$$

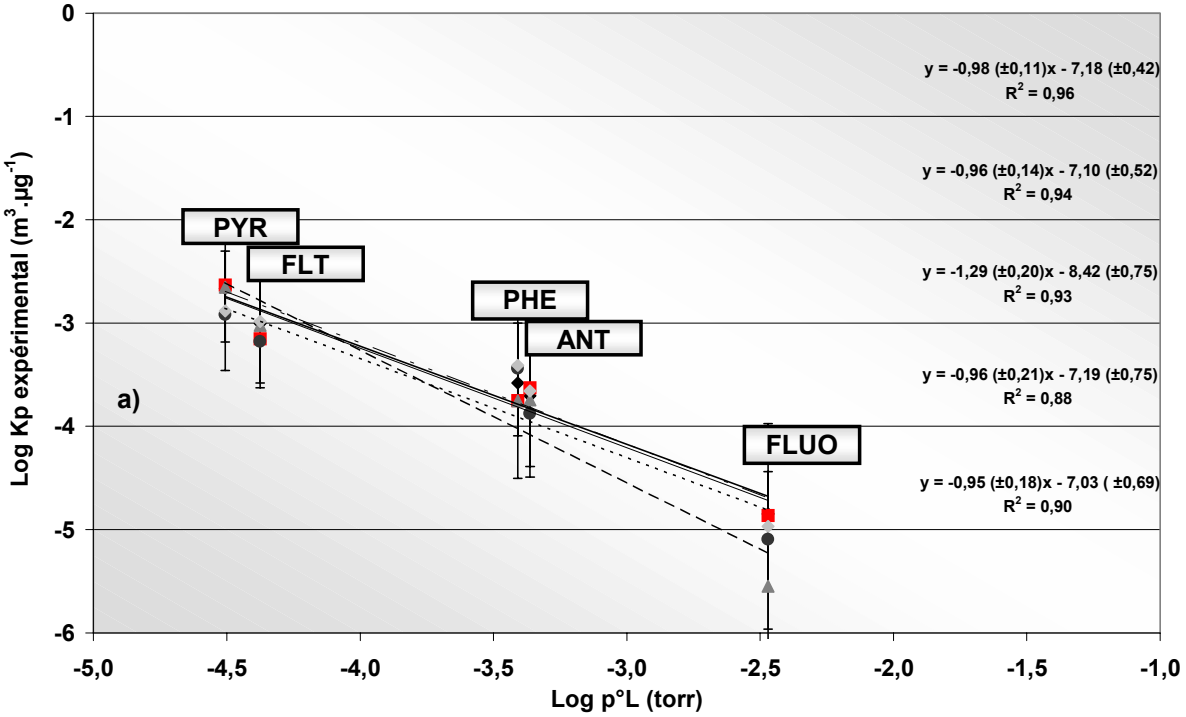
Où T est en Kelvin, et A_l et B_l sont des constantes propres à chaque HAP. Par analogie avec l'équation de Clausius-Clapeyron, A_l est égal au rapport $\frac{\Delta_{vap} H_i}{R}$, et est considéré comme constant dans la gamme de températures communément rencontrées dans l'environnement (Goss et Schwarzenbach, 1999).

Cette base de données peut être considérée comme fiable, en raison de la bonne corrélation constatée avec les pressions de vapeurs obtenues à partir d'une méthode expérimentale utilisant les temps de rétention à différentes températures des composés en chromatographie gazeuse (Bidleman, 1984 ; Hinckley et al., 1990 ; Lei et al., 2002).

Les figures IX.1. et IX.2. représentent les résultats de l'étude du coefficient de partition en fonction de la pression de vapeur saturante, pour les échantillons d'émissions diesel et les échantillons atmosphériques. En tenant compte des incertitudes de 10% sur l'analyse des phases gazeuse et particulaire, des incertitudes de 5% sur le prélèvement des phases gazeuse et particulaire et des incertitudes de 5 et 10% respectivement sur le rendement de transmission de la phase particulaire et le rendement de piégeage de la phase gazeuse, l'incertitude sur Kp, calculée à partir de la formule :

$$\frac{Sy}{y} = \sqrt{\sum \left(\frac{si}{i} \right)^2} \qquad \text{(IX.5)}$$

est de ± 20%.



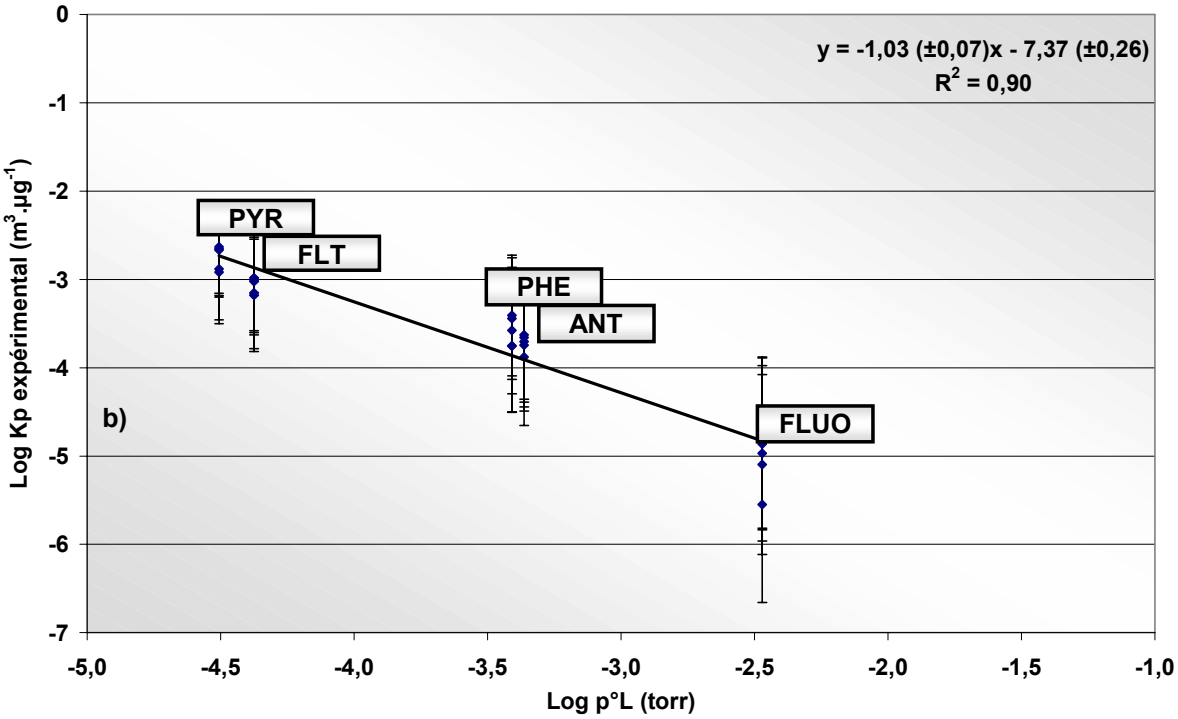
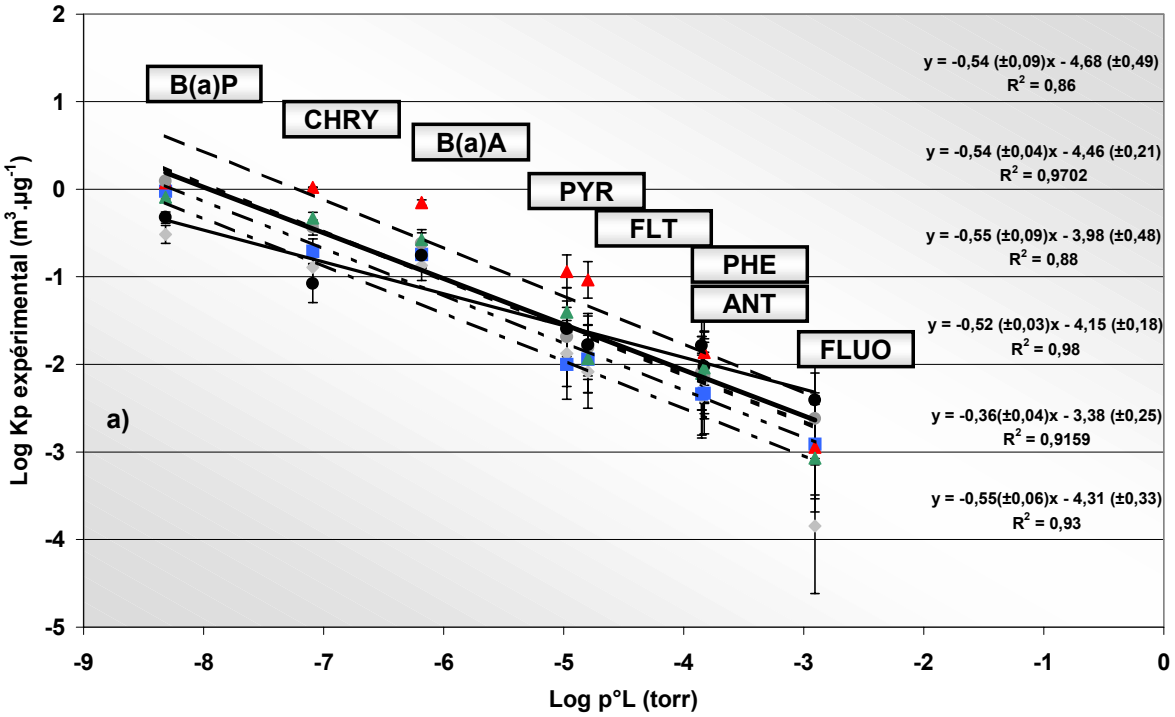


Figure IX.1. Etude du coefficient de partition en fonction de la pression de vapeur saturante $P°_L$ des HAP à l'émission a) Une courbe par prélèvement, b) Une courbe pour les cinq prélèvements



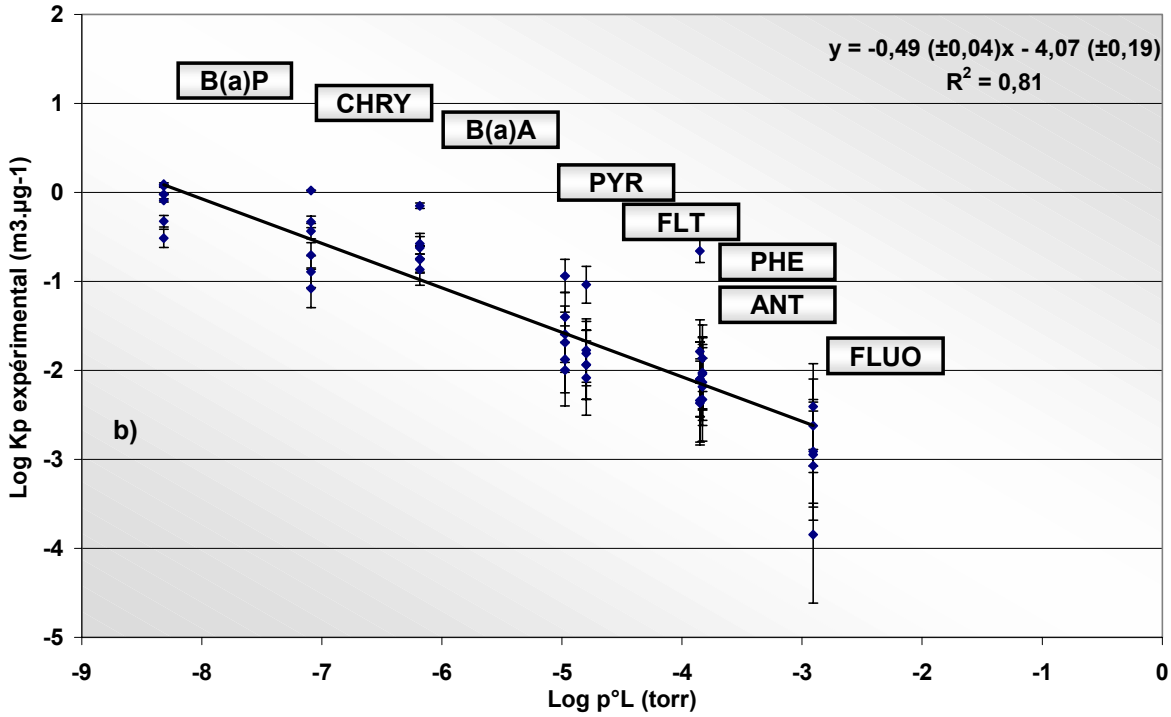


Figure IX.2. Etude du coefficient de partition en fonction de la pression de vapeur saturante $P°_L$ des HAP atmosphériques a) Une courbe par prélèvement, b) Une courbe pour les six prélèvements.

Les relations linéaires obtenues pour les deux séries d'échantillons sont en accord avec les modèles linéaires d'isothermes, développés par Pankow (1987, 1994) et Goss et Schwarzenbach (1998). En considérant les prélèvements individuellement, les coefficients de corrélation sont compris entre 0,86 et 0,98 pour les échantillons atmosphériques, et 0,88 et 0,96 pour les échantillons d'émissions diesel. Ces résultats confirment l'influence prépondérante de la pression de vapeur sur l'équilibre gaz-particule, reflété par le coefficient de partition, dans le cas des composés organiques semivolatiles non polaires tels que les HAP. Ainsi, les HAP les moins volatiles sont plutôt associés à la phase particulaire, et les HAP les plus volatiles sont en phase gazeuse. Les HAP intermédiaires, ceux compris entre le phénanthrène et le benz(a)anthracène, sont présents en quantités significatives dans les deux phases. Dans le cas des émissions diesel, la totalité des HAP plus lourds que le pyrène sont associés à la phase particulaire, réduisant ainsi la gamme de HAP intermédiaires, alors que la température moyenne à l'émission était plus élevée dans l'air ambiant (28°C contre 12°C). Cela vient probablement du fait que les concentrations de particules au sein du tunnel de dilution sont très élevées (de l'ordre de 3.10^3 $\mu g.m^{-3}$). Il est intéressant de noter que si l'on considère les deux types d'échantillons séparément, les coordonnées des droites obtenues sont très similaires d'un prélèvement à l'autre. Pour les échantillons d'émissions diesel, cela n'est pas surprenant puisque les cinq tests ont été effectués dans des conditions contrôlées et identiques. Dans le cas des échantillons atmosphériques, les conditions atmosphériques des différents prélèvements étaient très proches les unes des autres, et cela et peut expliquer la similarité des coordonnées des droites obtenues. L'écart type obtenu sur la série de prélèvements atmosphériques est inférieur à ± 2%. Le prélèvement n°5 où un coefficient directeur de la droite (m_r) de –0,36 a été obtenu, constitue une exception et a été exclu du calcul de variation. La nuit précédant ce prélèvement, des précipitations ont en effet eu lieu et ont pu perturber la répartition gaz-particule des HAP en éliminant préférentiellement les HAP particulaires, les HAP gazeux étant peu solubles dans l'eau (Cf. chapitre *I.5.4.2.*). Une telle tendance a été constatée au cours d'études précédentes (Gardner *et al.,* 1995 ; Poster et Baker, 1996a, 1996b ; Simcik *et al.,* 2000), et avait été expliquée de façon analogue.

IX.3.2. Limites de validité de la théorie de Pankow

La valeur expérimentale du coefficient directeur (m_r) obtenue à partir des 5 prélèvements à l'émission (m_r = -1,03) est équivalente à la valeur prévue par la théorie (m_r = -1) (Pankow, 1987, 1994) tandis que la valeur obtenue à partir des prélèvements atmosphériques (m_r = -0,5) est significativement supérieure. Ce résultat s'accorde avec les études menées récemment sur

la partition des HAP atmosphériques, qui ont souvent abouti à un coefficient directeur significativement différent de -1 (Tableau IX.2.). Bien que l'on puisse douter de la fiabilité de ces résultats, en raison des artefacts de prélèvement potentiellement induits par les préleveurs conventionnels, la même tendance a été obtenue avec le tube denuder. Cela nous amène donc à commenter certains éléments de la théorie.

Tableau IX.2. Récapitulatif des études de partition des HAP dans l'atmosphère : Coefficients de régression obtenus à partir de l'équation (IX.2) ($P°_L$ en torrs, et Kp en $m^3.\mu g^{-1}$) m_r : coefficient directeur ; br : ordonnée à l'origine ; r^2 : coefficient de corrélation. Les milieux (U : urbain ; SU semi-urbain ; R : rural ; I : industriel) annotés d'une étoile sont supposés correspondre à un état d'équilibre.

Référence	Milieu	m_r	b_r	r^2	Méthode	Durée
Cotham et Bidleman 1995	R, Lac Michigan*	-0,69 -0,53 à – 0,70	-4,6	0,7	Préleveur conventionnel	9 à 13 heures
	U, Chicago,	-0,69 -0,38 à – 1,04	-4,6	0,7		
Fernandez *et al.*, 2002*	Pyrénées*	-0,6	-5,5	0,7 à 1	Préleveur conventionnel	4 à 10 heures
	Alpes*	-0,6	-5,2			
	Norvège*	0,56	-4,3			
Garivait *et al.*, 2001	I, Elizabeth river	-1	-10	0,9	Impacteur + XAD-2	24 heures
	I, Bangkok,	-0,746	-6,584	0,6		
	R, Bangkok,*	-0,498	-4,729	0,7		
Gustafson et Dickhut, 1997	R, Haven Beach*	-0,649	-7,7	0,8	Préleveur conventionnel	4 à 12 heures
	SU, York river	-0,966	-11	0,9		
	U, Hampton	-1,03	-11	0,9		
Kaupp et Mc Lachlan, 1999a	U, Southern Bavaria	-0,86	-4,8		Préleveur conventionnel	14 à 42 jours
Ligocki et Pankow, 1989*	U, Portland	-1,09	-7,4	1	Préleveur conventionnel	5 à 30 heures
	R, Oregon coast*	-0,98	-6,2	1		
Lohmann *et al.*, 2000	U, Manchester	-0,69	-5,1	0,88	Préleveur conventionnel	72 à 96 heures
	R, Clapham*	-0,70	-4,97	0,84		
	R, Austwik*	0,77	-5,2	0,93		
Offenberg et Baker, 2002	U, Chicago	-0,41	-3,51	0,6	Impacteur + PUF	12 heures
	R, Lake Michigan*	-0,54	-3,85	0,8		
Simcik *et al.*, 1998	U, Chicago, mai, juillet, janv	-0,64	-3,5	0,8	Préleveur conventionnel	12 heures
	R, Lac Michigan*	-0,66	-3,7	0,8		
Notre étude	U, Marseille	-0,50	-4,07	0,80	Tube denuder	6 à 8 heures

La théorie de la partition se base sur plusieurs hypothèses qui doivent être validées par l'expérience, pour obtenir un coefficient directeur proche de -1 (Pankow et Bidleman, 1992 ; Pankow, 1991). En effet, l'étude de la distribution gaz-particule des HAP en fonction de leur pression de vapeur peut être une relation linéaire, dont la pente est proche de -1. Mais cela implique :

1) Que les deux phases prélevées soient à l'équilibre,
2) L'absence d'artefact de prélèvement,
3) L'absence d'une fraction de HAP particulaire non-échangeable,
4) Une énergie de sorption équivalente pour tous les HAP.

Si l'une de ces hypothèses n'est pas vérifiée, le coefficient de régression sera différent de -1. Au vu des résultats expérimentaux, il semble que l'ensemble de ces conditions ait été réuni dans le cas des particules diesel, mais pas dans le cas des prélèvements atmosphériques. Nous allons essayer d'identifier les conditions qui n'ont pas été respectées dans ce dernier cas.

- ***Etat d'équilibre***

Un déséquilibre entre les deux phases se traduit par une variation du coefficient directeur de la droite expérimentale, au niveau des HAP les plus lourds (Pankow et Bidleman, 1992). De ce fait, la relation linéaire qui lie la pression de vapeur au coefficient de partition disparaît. En effet, les cinétiques de désorption et d'adsorption sont fonction de la masse molaire du composé. Ainsi, en cas de perturbation de l'équilibre (variation de température, mélange de masses d'air…), le temps nécessaire aux HAP pour atteindre un nouvel équilibre sera inversement proportionnel à leur masse. Les composés les plus lourds auront tendance à atteindre plus lentement l'équilibre que les autres HAP. Les situations correspondant à une augmentation de température et/ou une diminution de la phase gazeuse, et à une baisse de température et/ou une diminution de la phase particulaire, vont conduire respectivement à une sur-représentation et à une sous-représentation de la phase particulaire.

Dans le cas de nos deux séries d'expériences, le fait d'obtenir une relation linéaire entre les coefficients de partition et la pression de vapeur semble indiquer que les masses d'air échantillonnées sont à l'équilibre. L'obtention d'un état d'équilibre implique que les cinétiques d'adsorption et de désorption des HAP étudiés soient suffisamment rapides pour compenser les variations potentielles de températures, et de concentrations de HAP gazeux et/ou particulaires au sein des masses d'air échantillonnées. Le résultat est cohérent avec les

données de cinétiques d'adsorption et de désorption dont on dispose puisqu'elles indiquent que le temps nécessaire au rétablissement de l'équilibre est compris entre quelques secondes et quelques heures, selon la température, les caractéristiques des particules et l'amplitude du déséquilibre (Kamens et al., 1995 ; Kamens et al., 1999 ; Rounds et Pankow, 1990 ; Strommen et Kamens, 1999).

- ***Artefact de prélèvement***

Trois types d'artefacts pourraient être associés au prélèvement des HAP en phases gazeuse et particulaire avec le tube denuder :

- Piégeage incomplet de la phase gazeuse,
- Transmission incomplète de la phase particulaire,
- Désorption de HAP associés à la phase particulaire au sein du tube denuder.

L'efficacité de piégeage de la phase gazeuse ne peut pas être incriminée, puisque le tube denuder est utilisé dans son domaine de performances optimales (Cf. chapitre VI.5.). Par ailleurs, nous avons montré que les faibles pertes de particules au sein du tube denuder étaient sans conséquence sur les valeurs des coefficients de partition (Cf. chapitre VII.6.). Enfin, le phénomène de désorption des HAP particulaires au cours des 0,8 secondes représentant leur temps de séjour au sein du tube denuder multi-annulaire semble insignifiant à une température de prélèvement de 28,4°C (Cf. chapitre VIII.3.2.2.). Dans les conditions de température des prélèvements atmosphériques (11 à 13°C), cet artefact peut donc être considéré comme négligeable.

- ***Fraction non échangeable***

La présence d'une fraction de HAP non échangeable au sein de la particule a été supposée par plusieurs auteurs (Dachs et Eisenreich, 2000 ; Fernandez et al., 2002 ; Gustafson et Dickhut, 1997 ; Ligocki et Pankow, 1989 ; Pankow, 1988 ; Pankow et Bidleman, 1991, 1992 ; Simo et al., 1997), puisque les HAP et les particules sont formés simultanément lors des processus de combustion. La présence de HAP, inclus dans la particule, non disponibles pour les échanges gaz-particule, mais extraits lors de l'analyse, et comptabilisés avec la phase particulaire, tendrait à surestimer les Kp. Ce phénomène n'a pas d'incidence pour les HAP les plus lourds, qui sont de toute manière totalement associés à la phase particulaire, mais va induire une surestimation du Kp des HAP présents simultanément dans les phases gazeuse et particulaire. L'impact de cet artefact va être d'autant plus important que la fraction particulaire est réduite (Pankow, 1988). Cela va se traduire sur la courbe expérimentale de l'équation (IX.2) par une

augmentation du coefficient directeur m_r (moins négatif). En considérant le cas des particules diesel, il semble que la fraction non échangeable soit négligeable, alors qu'elle peut être significative dans le cas des particules urbaines. Cette hypothèse est envisageable, car comme l'ont affirmé certains auteurs en considérant le cas des HAP adsorbés dans le sol, la proportion de HAP non échangeables peut augmenter avec le temps, de par l'élimination préférentielle des HAP échangeables ***(Jones et de Voogt, 1999).*** En faisant le parallèle avec l'atmosphère, la proportion non échangeable peut augmenter avec le temps de séjour de la particule dans l'atmosphère. La fraction échangeable peut en effet être plus exposée aux processus d'élimination atmosphérique (photodégradation, désorption puis élimination par voie chimique ou physique) que la fraction non échangeable (Simo et al., 1997).
La présence d'une fraction de HAP non échangeables peut donc être un paramètre tendant à augmenter les coefficients de régression expérimentaux.

- ***Energie de sorption***

Il est considéré dans les bases théoriques de la partition (Pankow, 1987, 1994), que l'énergie de sorption est équivalente pour tous les HAP. Ceci implique, dans le cas où le phénomène dominant est l'absorption, que les coefficients d'activité des HAP sont équivalents, et dans le cas où l'adsorption est le phénomène dominant, que la différence entre l'enthalpie de désorption et de vaporisation est indépendante du HAP considéré (Pankow, 1999). De telles égalités ont été constatées, dans le cas de l'absorption des alcanes, des alkylbenzènes, des alcènes, dans l'octanol, un substituant de la matière organique particulaire (Goss et Schwarzenbach, 1998), et pour les HAP sur des particules-modèle (Jang et al., 1997 ; Jang et Kamens, 1998 ; Liang et al., 1997). Dans le cas de l'adsorption, les données expérimentales obtenues lors de l'étude de la partition des HAP sur de nombreux supports homogènes tels que le Téflon ou le quartz (Storey et al., 1995 ; Mader et Pankow, 2000, 2001a) et des particules-modèle (particules inorganiques) (Jang et Kamens, 1999) ont amené les auteurs à considérer que l'énergie de sorption était équivalente pour la gamme de HAP étudiés. Goss et Schwarzenbach (1998), en considérant les différentes propriétés de surfaces (solide, liquide) pouvant être rencontrées dans l'environnement, ont toutefois montré que la variation d'énergie de sorption pouvait être significative au sein d'une même classe de composés, et ainsi entraîner une modification du coefficient directeur. Ces résultats théoriques ont été expérimentalement mis en évidence par ces auteurs, qui ont étudié l'équilibre des alcanes entre leur phase gaz et différents absorbants liquides, et ont obtenu des coefficients directeurs m_r variant entre -1 dans le n-heptane à +0,21 dans l'eau. Le support de sorption semble donc

jouer un rôle plus ou moins discriminant vis à vis de la variation d'énergie de sorption pour certaines classes de composés. Moins le support d'absorption possède d'affinité pour le groupement fonctionnel caractéristique de la famille de molécules considérée, plus le coefficient directeur m_r tend à croître (moins négatif).

Pour l'absorption, il est important de noter que dans le cas d'une énergie de sorption variable au sein d'une classe de composés, le cas le plus probable est celui où l'on observe une relation linéaire entre la pression de vapeur et le coefficient de partition (Goss et Schwarzenbach, 1998). Ceci s'explique par la relation de proportionnalité qui existe généralement entre le coefficient d'activité et la pression de vapeur saturante des composés. Cette relation existe pour les HAP, comme pour de nombreux composés organiques non polaires, car les paramètres pression de vapeur et solubilité (équivalent au coefficient d'activité) sont tous deux reliés à la masse molaire du composé.

En ce qui concerne l'adsorption de molécules neutres telles que les HAP, deux types de forces sont mises en jeu, les forces de dispersion (type Van der Waals) et en présence de sites actifs sur la surface, des forces résultant d'interactions entre les électrons aromatiques délocalisés (Goss et Schwarzenbach, 2001 ; Jang et Kamens, 1999). Ces interactions peuvent varier considérablement selon le HAP considéré et la polarité de la surface considérée. Ces variations rendent donc moins évidente l'obtention d'un coefficient de régression de -1, même dans des conditions d'équilibre (Goss, 1997 ; Goss et Schwarzenbach, 1998).

En considérant les deux types d'échantillons étudiés, il apparaît que les énergies de sorption sont équivalentes pour tous les HAP étudiés dans le cas des particules diesel (m_r = -1) tandis qu'elles ne le sont pas pour les particules urbaines (m_r = -0,5). Le coefficient directeur de -1 suggère une absence de discrimination des particules diesel vis à vis des énergies de sorption des HAP. Cela suppose que le support de sorption constitué par les particules diesel a plus d'affinité pour les HAP que celui des particules urbaines. Cette hypothèse est réaliste, compte tenu des différences de polarité qui peuvent exister entre ces deux types de particules Il est admis que les particules diesel représentent un support de sorption apolaire (Jang et Kamens, 1998 ; McDow et al., 1995 ; Tobias et al., 2001) tandis que les particules urbaines, de par leurs composantes organique et inorganique, constituent un support de sorption aux propriétés plus hétérogènes.

Le rôle de l'eau dans les phénomènes d'adsorption et d'absorption est souvent négligé, en raison de la faible affinité des HAP et de la fraction particulaire impliquée dans les interactions HAP-particule pour l'eau. Il est toutefois possible, dans le cas où l'eau est présente en quantité significative dans les particules (conditions d'humidité élevée et

particules hygroscopiques), qu'elle modifie les propriétés physico-chimiques de ces dernières (Goss, 1997 ; Jang et Kamens, 1998). La polarité des fractions adsorbantes et/ou absorbantes peut augmenter et ainsi diminuer l'affinité HAP-particule.

Les hypothèses émises sur les énergies de sorption mises en jeu avec les deux types de particules sont actuellement difficilement vérifiables. Leur validation nécessiterait de connaître précisément la composition chimique des particules, leur propriétés de surface, ainsi que leur hygroscopie, puisque ces paramètres influent sur le caractère discriminant des énergies de sorption des HAP.

IX.3.3. Etude des mécanismes mis en jeu dans la partition

Comme nous venons de le voir, il est possible d'avoir à l'équilibre un coefficient de régression m_r différent de -1. Dans cette situation, m_r peut fournir des indications sur la nature des interactions gaz-particule mises en jeu (qui dépendent de la composition de la particule, de l'état physique de sa surface, de l'humidité, de la température) (Jang et Kamens, 1998). En considérant que les coefficients de partition obtenus expérimentalement correspondent à un état d'équilibre, et que la fraction non échangeable n'a pas d'effet notable (concentration faible devant la fraction échangeable), les coefficients directeurs m_r peuvent nous permettre de déterminer lequel des mécanismes, adsorption et absorption, prédomine dans les échantillons étudiés. Selon Goss et Schwarzenbach (1998), une valeur de m_r comprise entre -0,6 et -1,1 reflète la prédominance du phénomène d'adsorption, tandis qu'une valeur comprise entre +0,2 et -1 peut correspondre à la prédominance de l'absorption. Ainsi, des coefficients directeurs intermédiaires (entre -0,6 et -1) ne permettent pas d'identifier la prédominance de l'un des deux mécanismes. Dans le cas des particules diesel, le coefficient obtenu (-1,03) suggère que le phénomène prédominant est l'adsorption, alors que dans le cas des échantillons atmosphériques, le coefficient de régression obtenu (m_r = -0,50), indique que l'absorption prédomine. En considérant les proportions relatives de carbone élémentaire et organique classiquement observées à l'émission de véhicules diesel et en atmosphère urbaine, il apparaît que cette hypothèse est possible. En effet, pour les particules diesel, le rapport OC/EC est compris entre 0,25 et 1 (McDow *et al.*, 1996), et la fraction carbonée totale représente entre 50 et 90 % de la masse particulaire (McDow *et al.*, 1994). La fraction de carbone élémentaire représente le support préférentiel pour l'adsorption des HAP (Dachs et Eisenreich, 2000). Dans le cas des particules urbaines, la fraction carbonée représente entre 5 et 30 % de la masse particulaire, et le rapport OC/EC est compris entre 2 et 5 (Bruniack *et al.*, 2001). La

fraction organique peut servir de support d'adsorption et/ou d'absorption, selon les conditions (température, composition chimique) (Liang *et al.*, 1997).

IX.4. CONCLUSION

L'étude de la partition des HAP en phases gazeuse et particulaire à l'aide du tube denuder a d'abord permis d'éliminer les incertitudes dues aux artefacts de prélèvement inhérents au préleveur conventionnel. Ces résultats confirment que la pression de vapeur saturante est le paramètre prépondérant qui gouverne la répartition des HAP entre les phases gazeuse et particulaire. Toutefois, l'étude réalisée à partir des deux échantillons (diesel et atmosphère urbaine) tend à confirmer l'hypothèse émise par de nombreux auteurs, selon laquelle la nature des interactions gaz-particule varie en fonction de la particule considérée, et la présence d'une fraction non échangeable peuvent induire une variation du coefficient directeur dans la relation (IX.2). Il en résulte que l'équation expérimentale obtenue dans l'atmosphère de Marseille (figure IX.2) peut varier selon la nature des particules présentes lors de l'échantillonnage. Afin d'améliorer les modèles existants, il faut donc probablement considérer la fraction non échangeable ainsi que les caractéristiques physico-chimiques de la particule, qui influent sur l'énergie de sorption.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette étude était d'évaluer la méthode de prélèvement simultané des HAP atmosphériques en phases gazeuse et particulaire par tube denuder annulaire. Les différents protocoles expérimentaux mis au point nous ont permis d'étudier séparément les principaux paramètres susceptibles d'influer sur l'aptitude du tube à séparer et à collecter efficacement les phases gazeuse et particulaire :

- Concernant la phase gazeuse, un générateur de gaz étalon a été mis au point en laboratoire, et nous a permis de mesurer la capacité de piégeage du tube denuder en fonction de la température, de l'humidité, de la concentration en HAP gazeux, du débit et de la durée de prélèvement. Afin de tenir compte d'un éventuel «effet de matrice» les performances du tube denuder ont ensuite été évaluées lors de prélèvements d'atmosphères urbaine et rurale. Nous avons obtenu en laboratoire une efficacité de piégeage des HAP gazeux supérieure à 90% (± 10) pour des températures comprises entre 9°C à 39°C, une humidité relative comprise entre 30 et 90%, des débits de prélèvement de 1 et 2 $m^3.h^{-1}$, et une durée de prélèvement ne dépassant pas les 14 heures. Compte tenu de la grande capacité de piégeage de la résine XAD-4, l'effet de matrice environnementale ne semble pas constituer une limite aux performances du tube denuder,
- Concernant la phase particulaire, nous avons utilisé des émissions diesel générées à partir d'un véhicule automobile installé sur un banc à rouleaux. Ce protocole nous a permis d'étudier l'effet des paramètres débit de prélèvement et taille des particules sur le rendement de transmission de la phase particulaire. Pour les deux débits testés (1 et 2 $m^3.h^{-1}$), nous avons obtenu un rendement de transmission en nombre de 95% pour les particules de diamètre aérodynamique compris entre 0,03 et 8,24 µm. Les résultats nous montrent aussi que la taille des particules n'a pas d'effet sur les rendements de transmission de la majeure partie des particules testées, à l'exception de la plus petite taille de particules (0,03 µm), pour laquelle une légère diminution est constatée. En comparant les rendements de transmission obtenus à ceux prévus par la théorie, il semble que le phénomène de diffusion soit principalement à l'origine de la diminution du rendement de transmission.

L'ensemble de ces tests a montré que le tube denuder annulaire séparait efficacement les phases gazeuse et particulaire, dans une gamme de conditions expérimentales qui couvre largement le domaine de conditions généralement rencontrées dans l'environnement.

La série de tests de comparaison effectués avec un préleveur conventionnel lors de prélèvements à l'émission d'un véhicule diesel nous ont ensuite permis de mettre en évidence les principaux artefacts induits par les préleveurs conventionnels : adsorption de HAP gazeux par le filtre, et désorption de HAP particulaires, conduisant respectivement à une sous-estimation de la phase gazeuse/surestimation de la phase particulaire, et à une surestimation de la phase gazeuse/sous-estimation de la phase particulaire. Au terme de ces travaux, nous pouvons considérer que le remplacement des préleveurs conventionnels par des systèmes «tube denuder» est donc fortement souhaitable lors de l'étude de la distribution des HAP entre les phases gazeuse et particulaire, puisque ce nouveau type de préleveur n'est pas soumis à ces types d'artefacts. Pour être tout à fait complet, il serait intéressant d'étudier la stabilité des HAP une fois piégés par les différentes parties du préleveur (XAD-4 du tube denuder et ensemble filtre PTFE + XAD-2). Cette étude pourra être envisagée à l'aide du banc à perméation pour déposer les HAP gazeux sur les pièges, et d'un flux additionnel arrivant en entrée du tube et contenant l'espèce susceptible de dégrader les HAP (Ozone, NOx, $OH^{\cdot}$…).

Les résultats concernant l'étude expérimentale de la distribution gaz-particule des HAP que nous avons mené dans deux milieux différents (atmosphère urbaine de fond, et émissions d'un véhicule diesel) ont indiqué le rôle majeur du paramètre «pression de vapeur saturante» sur l'équilibre gaz-particule des HAP, comme le prévoit la théorie. Cependant, l'étude que nous avons mené nous suggère deux conclusions importantes :

- L'énergie de sorption, considérée par la théorie comme semblable pour l'ensemble des HAP, peut en fait varier, selon le HAP et le type de particule considérée.
- Une fraction de HAP inclus au sein de l'aérosol de combustion et plus fortement sorbée peut ne pas participer aux échanges gaz-particules.

Les conséquences de ces conclusions sont importantes, car cela rend le phénomène de partition gaz-particule dans l'atmosphère plus complexe que ce qui est prévu par la théorie. La partition gaz-particule ne peut donc pas être décrite avec pour uniques paramètres la concentration en particules (TSP), la pression de vapeur saturante, et la température. D'autres paramètres plus difficilement accessibles, tels que l'énergie de sorption et la fraction non échangeable doivent également être pris en compte. Un grand nombre de données expérimentales fiables sont maintenant nécessaires pour améliorer nos connaissances dans ce domaine.

REFERENCES

Allen J.O., Dookeran N.M., Smith K.A., Sarofim A.F., Taghizade K., Lafleur A.L. (1996) Measurement of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Size-Segregated Atmospheric Aerosols in Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1023-1031.

Allen J.O. (1997) Atmospheric Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Oxygenated PAH. Thèse, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA.

Allen J.O., Durant J.L., Dookeran N.M., Taghizadeh K., Plummer E.F., Lafleur A.L., Sarofim A.F., Smith K.A. (1998) Measurements of $C_{24}H_{14}$ polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size segregated urban aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1928-1932.

Allen J.O., Sarofim A.F., Smith K.A. (1999) Thermodynamic properties of PAHs in the subcooled liquid state. *Polycyclic aromatic hydrocarbons*, **13**, 261-283.

Alves C.A., Pio C.A., Duarte A.C. (2000) Particulate Size Distributed Organic Compounds in a Forest Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4287-4293.

Appel B.R., Tokiwa Y., Kothny E.L. (1983) Sampling of carbonaceous particles in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, **17**, 1787-1796.

Appel B.R., Tokiwa Y., Haik M., Kothny E.L. (1984) Artifact particulate sulfate and nitrate formation in filter media. *Atmos. Environ.*, **18**, 409-416.

Appel B.R., Cheng W., Salaymeh F. (1989) Sampling of carbonaceous particles in the atmosphere-II. *Atmos. Environ.*, **23**, 2167-2175.

Appel J., Bockhorn H., Wulkow M. (2001) A detailed numerical study of the evolution of soot particle size distributions in laminar premixed flames. *Chemosphere*, **42**, 635-645.

Arey J., Zielinska B., Atkinson R., Winer A.M., Ramdhal T., Pitts J.N. Jr. (1986) the formation of N-PAH from the gas phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x. *Atmos. Environ.*, **20**, 2339-2345.

Arey J., Zilienska B., Atkinson R., Winer A.M. (1987) PAH and nitroarene concentrations in ambient air during a wintertime High-NOx episode in the Los Angeles bassin. *Atmos. Environ.*, **21**, 1437-1444

Atkinson R., Winer A.M., Pitts J.N. Jr (1986) Estimation of night-time N_2O_5 concentrations from ambient NO_2 and NO_3 radical concentrations and the role of N_2O_5 in night time chemistry. *Atmos. Environ.*, **20**, 331-339.

Atkinson R., Arey J, Zielinska B., Aschmann S.M. (1987) Kinetics and products of the gas phase reactions of OH radicals and N_2O_5 with naphthalene and byphenyl. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 1014-1022.

Atkinson R., Arey J., Zielinska B., Aschmann S.M. (1990) Kinetics and nitro-products of the gas phase OH and NO_3 radical-initiated reactions of naphthalene-d8, fluoranthene-d10 and pyrene. *Int. J. Chem. Kinet.*, **22**, 999-1014.

Atkinson R., Arey J. (1994) Atmospheric chemistry of gas phase PAH: formation of atmospheric mutagens. *Environmental Health Perspective*, **102**, 117-126.

Atkinson R., Aschmann S.M. (1994) Products of the gas phase reactions of aromatic hydrocarbons : effects of NO_2 concentration. *International journal of chemical kinetics*, **26**, 929-944.

Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmos. Environ.*, **34**, 2063-2101.

Baek S.O., Field R.A., Goldstone M.E., Kirk P.W., Lester J.N. (1991) A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons : sources, fate and behavior. *Water, air, and soil pollution*, **60**, 279-300.

Bakker M.I., Vorenhout M., Sijm D.T.H.M., Kollöffel C. (1999) Dry deposition of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in 3 plantago species. *Environmental Toxicology and chemistry*, 1**8**, 2289-2294.

Barrat R.S. (1981) The preparation of standard gas mixtures: A review. *Analyst*, 1**06**, 817-849.

Baumard P., Budzinski H., Garrigues P., Sorbe J.C., Burgeot T., Bellocq J. (1998) Concentration of PAHs in various marine organisms in relation to those in sediment and to trophic level. *Marine Pollution Bulletin*, **36**, 951-960.

Behymer T.D., Hites R.A. (1988) Photolysis of PAH's adsorbed on fly ash. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 1311-1319.

Benner B.A. Jr (1998) Summarizing the effectiveness of supercritical fluid extraction of PAH from natural matrix environmental samples. *Anal. Chem.*, **70**, 4594-4601.

Berico M., Luciani A., Formignagi M. (1997) Atmospheric aerosol in an urban area-Measurements of TSP and PM10 standards and pulmonary deposition assessments. *Atmos. Environ.*, **31**, 3659-3665.

Berner A., Lutzer C.J. (1980) Mass size distributions of traffic aerosols at Vienna. *J. Phys. Chem.*, **84**, 2079-2083.

Bidleman T.F. (1984) Estimation of vapour pressures for non polar organic compounds by capillary gas chromatography. *Anal. Chem.*, **56**, 2490-2496.

Bidleman T.F. (1988) Atmospheric processes. Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 361-367.

Bidleman T.F., Falconer R.L., Harner T. (1999) Particle/gas distribution of semivolatile organic compounds: Field and laboratory experiments with filtration samplers. *In Gas and Particle Phase Measurements of Atmospheric Organic Compounds. 2, Lane D.A., Ed. Gordon and Breach Science, Amsterdam. 39-71.*

Biswas P, Flagan R.C. (1988) A particle trap impactor. *Journal of Aerosol Sciences*, **19**, 113-121.

Björklung E., Nilsson T., Bowadt S. (2000) Pressurised liquid extraction of persistent organic pollutants in environmental analysis. *Trends in analytical chemistry*, **19**, 434-445.

Bliefert C., Perraud R. (2001) Chime de l'environnement, Air, Eau, Sols, Déchets. (1ère édition). Ed. De Boeck Université, Paris, p 243.

Böhm H., Jander H. (1999) PAH formation in acetylene-benzene pyrolysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3375-3781.

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

Broddin G., Cautreels W., Van Cauwenberghe K. (1980) On the aliphatic and polyaromatic hydrocarbon level in urban and background aerosol from Belgium and the Netherlands. *Atmos. Environ.*, **14**, 895-910.

Bruniack P.A., Dachs J., Franz T.P., Gigliotti C.L., Nelson E.D., Turpin B.J., Eisenreich S.J. (2001) Polychlorinated biphenyls and particulate organic/elemental carbon in the atmosphere of Chesapeake Bay, USA, *Atmos. Environ.*, **35**, 5663-5677.

Brussol C. (1999) Etude de la photodégradation troposphérique de quelques HAP en phases gazeuse et particulaire. Thèse, Université Paris VII, Paris.

Budzinski H. Papineau A., Baumard P., Garrigues P. (1995) Extraction assistée par chauffage micro-ondes focalisées (MOF) à pression ambiante des composés organiques dans les matrices naturelles : application à l'analyse des composés aromatiques. *C. R. Acad. Sci.*, **321**, 69-76.

Buehler S.S., Basu I., Hites R.A. (2001) A Comparison of PAH, PCB, and Pesticide Concentrations in Air at Two Rural Sites on Lake Superior. *Environ. Sci. Technol*, **35**, 2417-2422.

Buell P., Girard J. (1994) Chemistry. An environmental perspective. Ed. Prentice-Hall International, New Jersey. p 449.

Bukowiecki N., Kittelson D.B., Watts W.F., Burtscher H., Weingartner E., Baltensperger U. (2002) Real-time characterization of ultrafine and accumulation mode particles in ambient combustion aerosols. *Journal of Aerosol Science*, **33**, 1139-1154.

Bunce N.J., Liu L., Zhu J., Lane D.A. (1997) Reaction of Naphthalene and Its Derivatives with Hydroxyl Radicals in the Gas Phase. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2252-2259.

Burtscher H., Baltensperger U., Bukowiecki N., Cohn P., Hüglin C., Mohr M., Matter U., Nyeki S., Schmatloch V., Streit N., Weingartner E. (2001) Separation of volatile and non-volatile aerosol fractions by thermodesorption: instrumental development and applications. *Journal of Aerosol Science*, **32**, 427-442.

Camel V. (2000) Microwave assisted solvent extraction of environmental samples. *Trends in analytical chemistry*, **19**, 229-248

Caricchia A.M., Chiavarini S., Cremisini C., Morabito R., Perini A.M., Pezza M. (1995) Determination of PAH in atmospheric particulates in the area of the Italian base in Antarctica: report on monitoring activities during the last three scientific expeditions. *Environmental Pollution*, **87**, 345-356.

Caricchia A.M., Chiavarini S., Pezza M. (1999) PAH's in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmos. Environ.*, **33**, 3731-3738.

Carrera G., Fernández P., Vilanova R.M., Grimalt J.O. (2000) Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. *Atmos. Environ.*, **35**, 245-254.

Cecinato A., Mabilia R., Marino F. (2000). Relevant organic components in ambient particulate matter collected at Svalbard Islands (Norway). *Atmos. Environ.*, **34**, 5061-5066.

Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) (2002) Emissions dans l'air en France ; Produits organiques persistants. *Document internet, www.citepa.org.*

Chang M., Seongheon K., Sioutas C. (1999) Experimental studies on particle impaction and bounce: effects of substrate design and material. *Atmos. Environ.*, **33**, 2313-2322.

Chatot G., Castegnaro M., Roche J.L., Fontanges R. (1971) Etude comparée des ultra-sons et du sohxlet dans l'extraction des Hydrocarbures polycycliques atmosphériques. *Analytica Chimica Acta*, **53**, 259-265.

Chiu C.P., Lin Y.S., Chen B.H. (1997) Comparison of GC-MS and HPLC for overcoming matrix interferences in the analysis of PAHs in smoked food. *Chromatographia*, **44**, 497-504.

Chow J.C. (1995) Measurements methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **45**, 320-382.

Chuang J.C., Hannan S.W., Wilson N.K. (1987) Field comparison of polyurethane foam and XAD-2 resin for air sampling for polynuclar aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 798-804.

Chuang J.C., Mack G.A., Kuhlman M.R., Wilson N.K. (1991) Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in indoor and outdoor air in an eight-home study. *Atmos. Environ.*, **25 B**, 369-380.

Collier A.R., Rhead M.M., Trier C.J., Bell M.A. (1995) Polycyclic aromatic compound profiles from a light-duty direct-injection diesel engine. *Fuel*, **74**, 362-367.

Collin F. (2000) Détermination des signatures granulométriques et chimiques de particules prélevées à l'échappement de moteurs diesel et en atmosphère urbaine. Thèse, Université Paris VI, Paris.

Commission européenne (2001) Ambient air pollution by PAH. Position paper. Office for official publications of the european communities. Luxembourg. *Document internet http://europa.eu.int/comm/environment*

Cortes D.R., Basu I., Sweet C.W., Hites R.A. (2000) Temporal Trends in and Influence of Wind on PAH Concentrations Measured near the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol*, **34**, 356-360.

Cotham W.E., Bidleman T.F. (1992) Laboratory investigations of the partitioning of organochlorine compounds between the gas phase and atmospheric aerosols on glass fiber filters. *Environ. Sci. Technol*, 26, 469-78.

Cotham W.E., Bidleman T.F. (1995) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Air at an Urban and a Rural Site Near Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol*,. **29**, 2782-2789.

Cousins I.T., Beck A.J., Jones K.C. (1999) A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface. *The Science of The Total Environment*, **228**, 5-24.

Coutant R.W., Lewis R.G., Chuang J., Brown L., Riggin R. (1988) Phase distribution and artifact formation in ambient air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.*, **22**, 403-409.

Coutant R.W., Callahan P.J., Kuhlman R.M., Lewis R.G. (1989) Design and preformances of a high volume compound annular denuder. *Atmos. Environ.*, **23**, 2205-2211.

Coutant R.W., Callahan P.J., Chuang J.C., Lewis R.G. (1992) Efficiency of silicone grease coated denuders for collection of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.*, **26 A**, 2831-2834.

Dabestani R., Ivanov N. (1999) Invited review. A compilation of physical, spectroscopic, and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Photochemistry and photobiology*, **70**,10-34.

Dachs J., Eisenreich S.J. (2000) Adsorption onto Aerosol Soot Carbon Dominates Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3690-3697.

Daisey J.M., Mc Caffrey R.J.M., Gallagher R.A. (1981) PAH and total extractable particulate organic matter in the arctic aerosol. *Atmos. Environ.*, **15**, 1353-1363.

Dean J.R., Xiong G. (2000) Extraction of organic pollutants from environmental matrices : selection of extraction technique. *Trends in analytical chemistry*, **19**, 553-564.

Delmas S., Muller J.F. (1992) Use of a microprobe for the in situ characterization of nitro-PAHs on particles. *Analusis*. **20**, 165-170.

Denissenko M.F., Pao A., Tang M., Pfeifer G.P. (1996) Preferential formation of benzo[a]pyrene adducts at lung cancer mutational hotspots in P53. *Science*, **274**, 430-432.

Donaldson K., Li X.Y., MacNee W. (1998) Ultrafine (nanometer) particle mediated lung injury. *Journal of Aerosol Science*, **29**, 553-560.

D'Silva A.P., Laughlin S.K., Weeks S.J., Buttermore W.H. (1990) Destruction of PAH's with ultrasounds. *Polycyclic aromatic compounds*, **1**, 125-135.

Dunstan T.D., Mauldin R.F., Jinxian Z., Hipps A.D., Wehry E.L., Mamantov G. (1989) Adsorption and photodegradation of pyrene on magnetic, carbonaceous, and mineral subfractions of coal stack ash. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 303-308.

Dupeyron S. Dudermel P-M. Couturier D., Guarini P., Delattre J-M. (1999) Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils: a comparison between focused microwave assisted extraction, supercritical fluid extraction, subcritical solvent extraction, sonication and

Soxhlet techniques. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **73**, 191-210.

Durbin T.D., Norbeck J.M., Smith M.R., Truex T.J. (1999) Particulate Emission Rates from Light-Duty Vehicles in the South Coast Air Quality Management District *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 4401-4406.

Eatough D.J. (1999) BOSS, the Brigham Young University Organic Sampling System : determination of particulate carbonaceous material using diffusion denuder sampling. *In Gas and Particle Phase Measurements of Atmospheric Organic Compounds. 2, Lane D.A., Ed. Gordon and Breach Science, Amsterdam*. 233-285.

Falconer R.L., Harner T. (2000) Comparison of the octanol air partition coefficient and liquid-phase vapor pressure as descriptors for particle/gas partitioning using laboratory and field data for PCBs and PCNs. *Atmos. Environ.*, **34**, 4043-4046.

Fan Z., Chen D., Birla P., Kamens R.M. (1995) Modeling of nitro-polyaromatic hydrocarbons formation and decay in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, **29**, 1171-1181.

Fan B.J. Cehng Y.S., Yeh H.C. (1996) Gas collection and entrance flow effect of an annular diffusion denuder. *Aerosol Science and technology*, **25**, 113-120.

Feilberg A., Kamens R.M., Strommen M.R., Nielsen,T. (1999) Modeling the formation, decay, and partitioning of semivolatile nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons (nitronaphthalenes) in the atmosphere. *Atmos. Environ.* **33**, 1231-1244.

Feilberg A., Nielsen T. (2000) Effect of aerosol chemical composition on the photodegradation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 789-797.

Feilberg A, Nielsen T (2001) Photodegradation of nitro-PAHs in viscous organic media used as models of organic aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 108-113.

Fernandez P., Grimalt J.O., Vilanova R.M. (2002) Atmospheric Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in High Mountain Regions of Europe. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1162-1168.

Ferreira M.M.C. (2001) Polycyclic aromatic hydrocarbons: a QSPR study. *Chemosphere*, **44**, 125-146.

Forehand J.B., Dooly G.L., Moldoveanu S.C. (2000) Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons, phenols and aromatic amines in particulate phase cigarette smoke using simultaneous distillation and extraction as a sole sample clean-up step. *Journal of Chromatography A.*, **898**, 11-124.

Foreman W.T., Bidleman T.F. (1987) An experimental system for investigating vapor-particle partitioning of trace organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 869-875.

Franz T.P., Eisenreich S.J. (1998) Snow Scavenging of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Minnesota. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1771-1778.

Fraser M.P., Cass G.R., Simoneit B.R.T. (1998) Gas-Phase and Particle-Phase Organic Compounds Emitted from Motor Vehicle Traffic in a Los Angeles Roadway Tunnel. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2051-2060.

Galceran M.T., Moyano E. (1996) Determination of hydroxy polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography-mass spectrometry Comparison of atmospheric pressure chemical ionization and electrospray. *Journal of Chromatography A.*, **731**, 75-84.

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

Gardner B., Hewitt C.N., Jones K.C. (1995) PAHs in air adjacent to two inland water bodies. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2405-2413.

Gingrich S.E., Diamond M.L., Stern G.A., McCarry B.E. (2001) Atmospherically Derived Organic Surface Films along an Urban-Rural Gradient. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4031-4037.

Glasier G.F., Filfil R., Pacey P.D. (2001) Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons coincident with pyrolytic carbon deposition. *Carbon*, **39**, 497-506.

Golomb D., Ryan D., Underhill J., Wade T., Zemba S. (1997) Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay-II. Polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.,* **31**, 361-1368

Golomb D., Barry E., Fisher G., Varanusupakul P., Koleda M., Rooney T. (2001) Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters. *Atmos. Environ.*, **35**, 6245-6258.

Gormley P.G., Kennedy M. (1949) Diffusion from a stream flowing through a cylindral tube. Proc. R. Ir. Acad., Sect. **52A**, 163-169.

Goss K.U., Eisenreich S.J. (1996) Adsorption of volatile organic compounds from the gas phase to different minerals and a mineral mixture. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2135-2142.

Goss K.U. (1997) Comment on "Partide/Gas Concentrations and Distributions of PAHs in the Atmosphere of Southern Chesapeake Bay". *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3736-3737.

Goss K.U., Schwarzenbach R.P. (1998) Gas/Solid and Gas/Liquid Partitioning of Organic Compounds: Critical Evaluation of the Interpretation of Equilibrium Constants. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2025-2032.

Goss K.U., Schwarzenbach R.P. (1999) Empirical predictions of heats of vaporization and heats of adsorption of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3390-3393.

Goss K.U., Schwarzenbach R.P. (2001) Linear free energy relationships used to evaluate equilibrium partitioning of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1-9.

Granier L.K., Chevreuil M. (1997) Behaviour and spatial and temporal variations of polychlorinated biphenyls and lindane in the urban atmosphere of the Paris area, France. *Atmos. Environ.*, **31**, 3787-3802.

Gratz L.D., Bagley S.T., Leddy D.G., Johnson J.H., Chiu C., Stommel P. (2000) Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GD/MS: analysis of PAH compounds present in diesel exhaust. *J. of hazardous Materials*, **74**, 37-46.

Grova N., Feidt C., Crepineau C., Laurent C., Lafargue P.E., Hachimi A., Rychen, G. (2002) Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Levels in Milk Collected Near Potential Contamination Sources. *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 4640-4642.

Guha S., Jaffe P.R., Peters C.A. (1998) Solubilization of PAH Mixtures by a Nonionic Surfactant. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 930-935.

Gundel L.A., Mahanama K.R.R., Daisey J.M. (1995a) Semivolatile and particulate PAH's in environmental tobacco smoke : cleanup, speciation and emission factors. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1607-1614.

Gundel L.A., Lee V.C., Mahanama K.R.R., Stevens R.K., Daisey J.M. (1995b) Direct determination of the phase distributions of semi-volatile polycyclic aromatic hydrocarbons using annular denuders. *Atmos. Environ.*, 29, 1719-1733.

Gundel L.A. and Lane D.A. (1999) Sorbent-coated diffusion denuders for direct measurement of gas/particle partitioning by semi-volatile organic compounds. *In Gas and Particle Phase Measurements of Atmospheric Organic Compounds. 2, Lane D.A., Ed. Gordon and Breach Science, Amsterdam.* 287-332.

Gustafson K.E., Dickhut R.M. (1997) Particle/Gas Concentrations and Distributions of PAHs in the Atmosphere of Southern Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 140-147.

Gustafson K.E., Dickhut R.M. (1997) Gaseous Exchange of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons across the Air-Water Interface of Southern Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1623-1629.

Halsall C.J., Barrie L.A., Fellin P., Muir D.C.G., Billeck B.N., Lockhart L., Rovinsky F.Y., Kononov E.Y., Pastukhov B. (1997) Spatial and Temporal Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Arctic. Atmosphere *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3593-3599.

Harper M. (2000) Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A.*, **885**, 29-151

Harrison R.M., Jones M. (1995) The chemical composition of airborne particles in the UK atmosphere. *The science of the total environment*, **168**, 195-214.

Hart K.M., Isabelle L.M., Pankow J.F. (1992) High-volume air sampler for particle and gas sampling. 1. Design and gas sampling performance. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1048-1052.

Hart K.M., Pankow J.F. (1994) High-volume air sampler for particle and gas sampling. 2. Use of back-up filters to correct for the adsorption of gas-phase PAH's to the front filter. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 655-661.

Hawthorne S.B., Miller D.J. (1987) Extraction and Recovery of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Environmental Solids Using Supercritical Fluids. *Anal. Chem.*, **59**, 1705-1708.

Hawthorne S.B., Steven B., Miller D.J., David J. (1994) Direct Comparison of Soxhlet and Low- and High-Temperature Supercritical CO_2 Extraction Efficiencies of Organics from Environmental Solids. *Anal. Chem.*, **66**, 4005-4012.

Hawthorne S.B., Poppendieck D.G., Grabanski, C.B. Loehr R.C. (2001) PAH Release during Water Desorption, Supercritical Carbon Dioxide Extraction, and Field Bioremediation *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4577-4583.

Heemken O.P., Theobald N., Wenclawiak B.W. (1997) Comparison of ASE and SFE with Soxhlet, Sonication, and Methanolic Saponification Extractions for the Determination of Organic Micropollutants in Marine Particulate Matter. *Anal. Chem.*, **69**, 2171-2180.

Hemming B.L., Seinfeld J.H. (2001) On the hygroscopic behavior of atmospheric organic aerosols. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4162-4171.

Hering S.V., Flagan R.C., Friedlander S.K. (1978) Design and evaluation of a new low-pressure impactor. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 184-188.

Hering S., Eldering A.M., Seinfeld J.H. (1997a) Bimodal characters of accumulation mode aerosol mass distributions in Southern California. *Atmos. Environ.*, **31**, 1-11.

Hering S., Gundel L., Daisey J.M. (1997b) A microslot impactor for organic aerosol sampling. *Journal of aerosol Sciences*, **28**, 1283-1290.

Hinckley D.A., Bidleman T.F., Foreman W.T., Tuschall J.R. (1990) Determination of vapor pressures for nonpolar, semipolar organic compounds from gas chromatography retention data. *J. Chem. Eng. Data.*, **35**, 232-237.

Hinds W.C. (1982) Aerosol technology : properties behavior, and measurement of airborne particles. Ed. John Wiley & Sons, New York, 149 et 288.

Hoff R.M., Strachan W.M.J., Sweet C.W., Chan C.H., Shackleton M., Bidleman T.F., Brice K.A., Burniston D.A., Cussion S., Gatz D.F. (1996) Atmospheric deposition of toxic chemicals to the great lakes: a review of data through 1994. *Atmos. Environ.*, **30**, 3505-3527.

Horstmann M., McLachlan M.S. (1998) Atmospheric reposition of semi-volatile organic compounds to two forest canopies. *Atmos. Environ.*, **32**, 1799-1809.

Hunt G., Pangaro N. (1982) Potential contamination from the use of synthetic adsorbents in air sampling procedures. *Anal. Chem.*, **54**, 369-372.

IARC (1985) Polynuclear Aromatic Compounds. Bitumens, Coal-tars and Derived Products, Shale-Oils and Soots. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, 35, part 4. Ed. International Agency for Research on Cancer, Lyon. 39-236.

IARC (1987) An Updating of the IARC Monographs. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Overall Evaluations of Carcinogenicity (volumes 1 to 42), Supplement 7. Ed. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.

IARC (2002) http.iarc.fr. Site internet.

Ishiguro T., Takatori Y., Akimaha K. (1997) Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: first observation of inner core and outer shell. ***Combustion and flame*, 108,** 231-234.

Jang M., McDow S.R. (1997) Products of Benz(a)anthracene Photodegradation in the Presence of Known Organic Constituents of Atmospheric Aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1046-1053.

Jang M., Kamens R.M., Leach K.B., Strommen M.R. (1997) A Thermodynamic Approach Using Group Contribution Methods to Model the Partitioning of Semivolatile Organic Compounds on Atmospheric Particulate Matter. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2805-2811.

Jang M., Kamens R.M. (1998) A Thermodynamic Approach for Modeling Partitioning of Semivolatile Organic Compounds on Atmospheric Particulate Matter: Humidity Effects. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1237-1243.

Jang M., Kamens R.M. (1999) A Predictive Model for Adsorptive Gas Partitioning of SOCs on Fine Atmospheric Inorganic Dust Particles. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1825-1831.

Johnston C.J., Finkelstein J.N., Mercer P., Corson N., Gelein R., Oberdörster G. (2000) Pulmonary effects induced by ultrafine PTFE particles. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **168**, 208-215.

Jones K.C., de Voogt P. (1999) Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution*, **100**, 209-221.

Junker M., Kasper M., Röösli M., Camenzind M., Künzli N., Monn Ch., Theis G., Braun-Fahrländer Ch. (2000) Airborne particle number profiles, particle mass distributions and particle-bound PAHconcentrations within the city environment of Basel : an assessment as part of the BRISKA project. *Atmos. Environ.*, **34**, 3171-3181.

Kakimoto H., Kitamura M., Matsumoto Y., Sakai S., Kanoh F., Murahashi T., Akutsu K., Kizu R., Hayakawa K. (2000) Comparison of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Kanazawa, Sapporo and Tokyo. *Journal of health science*, **46**, 5-15.

Kamens R.M., Guo K., Fulcher J.N., Bell D.A. (1988) Influence of humidity, sunlight, and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 103-108.

Kamens R.M., Guo J., Guo Z., McDow S.R. (1990) PAH degradation by heterogenous reactions with N_2O_5 on atmospheric particles. *Atmos. Environ.*, **24 A**, 1161-1173.

Kamens R.M., Fan Z., Yao Y., Chen D. Chen S., Vartiainen M. (1994) A methodology for modeling the formation and decay of NPAH in the atmosphere. *Chemosphere*. **28**, 1623-1632.

Kamens R.M., Odum J., Fan Z.H. (1995) Some observations on times to equilibrium for semivolatile polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 43-50.

Kamens R.M., Coe D.L. (1997) A large gas phase stripping device to investigate rates of PAH evaporation from airborne diesel soot particles. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 469-478.

Kamens R., Fan Z., Jang M., Odum J., Hu J., Coe D., Zhang J., Chen S., Leach K. (1999). The use of denuders for semivolatile characterization studies in outdoor chambers. *In Gas and Particle Phase Measurements of Atmospheric Organic Compounds. 2, Lane D.A., Ed. Gordon and Breach Science, Amsterdam*. 333-368.

Kasparian J., Frejafon E., Rambaldi P., Yu J., Vezin B, Wolf J.P., Ritter P., Viscardi P. (1998) Characterization of urban aerosols using sem-microscopy, X-Ray analysis and lidar measurements. *Atmos. Environ.*, **32**, 2957-2967.

Kaupp H., Umlauf G. (1992) Atmospheric gas-particle partitionning of organic compounds : comparison of sampling methods. *Atmos. Environ.*, **26 A**, 2259-2267.

Kaupp H., McLachlan M.S. (1999a) Atmospheric particle size distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their implications for wet and dry deposition. *Atmos. Environ., 33**, 85-95.***

Kaupp H., McLachlan M.S. (1999b) Gas/Particle Partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAHs. *Chemosphere*, **38**, 3411-3421.

Kaupp H., McLachlan M.S. (2000) Distribution of polychlorinated dibenzo-P-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the full size range of atmospheric particles. *Atmos. Environ.*, **34**, 73-83.

Kavouras I.G., Lawrence J., Koutrakis P., Stephanou E.G., Oyola P. (1999) Measurements of particulate aliphatic and PAH's in Santiago de Chile : source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmos. Environ.*, **33**, 4977-4986.

Kazerouni N., Sinha R., Hsu C-H., Greenberg A., Rothman N. (2001) Analysis of 200 food items for benzo[a]pyrene and estimation of its intake in an epidemiologic study. *Food and Chemical Toxicology*, **39**, 423-436.

Keil A., Wendisch M. (2001) Bursts of Aitken mode and ultrafine particles observed at the top of continental boundary layer clouds. *Journal of Aerosol Science*, **32**, 649-660.

Kendall M., Hamilton R.S., Watt J., Williams I.D. (2001) Characterisation of selected speciated organic compounds associated with particulate matter in London. *Atmos. Environ.*, **35**, 2483-2495.

Kerminen V.M., Maekelae T.E., Ottosson C.H., Hillamo R.E., Vilhunen J.K., Rantanen L., Havers N., Von Bohlen A., Klockow D. (1997) Characterization of the Particulate Phase in the Exhaust from a Diesel Car. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1883-1889.

Kim H.T., Lee K.W., Kuhlman M.R. (2001) Exploratory design modification for enhancing cyclone performance. *Aerosol Science*, **32**, 1135-1146.

Kirchstetter T.W., Corrigan C.E., Novakov T. (2001) Laboratory and field investigation of the adsorption of gaseous organic compounds onto quartz filters. *Atmos. Environ.*, **35**, 1663-1671.

Kiss G., Gelencsér A., Krivácsy Z., Hlavay J. (1997) Occurrence and determination of organic pollutants in aerosol, precipitation, and sediment samples collected at Lake Balaton. *Journal of Chromatography A.*, **774**, 349-361.

Kiss G., Varga-Puchony Z., Rohrbacher G., Hlavay J. (1998) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric aerosol particles of different sizes. *Atmospheric Research*, **46**, 253-261.

Kittelson D.B. (1998) Engines and nanoparticles : a review. *J. Aerosol Sci.*, **29**, 575-588

Krieger M.S., Hites R.A. (1994) Measurement of polychlorinated biphenyls and PAHs in air with a diffusion denuder. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1129-1133.

Kwok E.S.C., Harger W.P., Arey J., Atkinson R. (1994) Reactions of gas-phase phenanthrene under simulated atmospheric conditions. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 521-527.

Laflamme R.E., Hites R.A. (1978) The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 289-303.

Lafleur A., Taghizadeh K. Howard J.B., Anacleto J.F., Quilliam M.A. (1996) Characterization of Flame-Generated C_{10} to C_{160} Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Atmospheric-Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry with Liquid Introduction via Heated Nebulizer Interface. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **7**, 276-286.

Lane D.A., Gundel L. (1996) Gas and particle sampling of airborne Polycyclic aromatic compounds. *Polycyclic aromatic hydrocarbons*, **9**, 67-74.

Langenfeld J.J., Hawthorne S.B., Miller D.J., Pawliszyn J. (1994) Role of Modifiers for Analytical-Scale Supercritical Fluid Extraction of Environmental Samples. *Anal. Chem.*, **66**, 909-916.

Lary D.J., Shallcross D.E., Toumi R. (1999) Carbonaceous aerosols and their potential role in atmospheric chemistry. *Journal of geophysical research*, **104**, 929-940.

Law N.L., Diamond M.L. (1998) The role of organic films and the effect on hydrophobic organic compounds in urban areas: an hypothesis. *Chemosphere*, **36**, 2607-2620.

Le Cloirec P. (1998) Les composés organiques volatiles dans l'environnement. Ed Lavoisier Technique et documentation, Paris. 193-213.

Ledesma E.B., Kalish M.A., Nelson P.F., Wornat M.J., Mackie J.C. (2000) Formation and fate of PAH during the pyrolysis and fuel-rich combustion of coal primary tar. *Fuel*, **79**, 1801-1814.

Lee H.K. (1995) Recent applications of gas and high-performance liquid chromatographic techniques to the analysis of PAH in airborne particulates. *J. Chomatogr. A.*, **710**, 79-92.

Lee H.M., Harrison R.M., Harrad S. (1999) The contribution of traffic to atmospheric concentrations of PAH's. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3538-3542.

Lee R.G.M., Jones K.C. (1999) The influence of meteorology and air masses on daily atmospheric PCB and PAH concentrations at a UK location. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 705-712.

Lei Y.D., Chankalal R., Chan A., Wania F. (2002) Supercooled Liquid Vapor Pressures of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data*, **47**, 801-806.

Letellier M., Budzinski H., Garrigues P. (1998) Focused Microwave-assisted extraction of PAH. International Society for Polycyclic aromatic compounds. newsletter, **9**, 1-4.

Letellier M., Budzinski H. (1999) Microwave assisted extraction of organic compounds. *Analusis*, **27**, 259-271.

Lewis R.G., Coutant R.W. (1999). Determination of phase-distributed polycyclic aromatic hydrocarbons in air by grease-coated denuders. *In Gas and Particle Phase Measurements of Atmospheric Organic Compounds. 2, Lane D.A., Ed. Gordon and Breach Science, Amsterdam. 201-233.*

Liang C., Pankow J.F. (1996) Gas/Particle Partitioning of Organic Compounds to Environmental Tobacco Smoke: Partition Coefficient Measurements by Desorption and Comparison to Urban Particulate Material. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2800-2805.

Liang C., Pankow J.F., Odum J.R., Seinfeld J.H. (1997) Gas/Particle Partitioning of Semivolatile Organic Compounds To Model Inorganic, Organic, and Ambient Smog Aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3086-3092.

Ligocki M.P., Pankow J.F. (1989) Measurements of the Gas/Particle distributions of atmospheric organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 75-83.

Lim L.H., Harrison R.M., Harrad S. (1999) The Contribution of Traffic to Atmospheric Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3538-3542.

Lin C., Friedlander S.K. (1988) A note on the use of glass fiber filters in the thermal analysis of carbon containing aerosols. *Atmos. Environ.*, **22**, 605-607.

Lohmann R., Harner T., Thomas G.O., Jones K.C. (2000) A Comparative Study of the Gas-Particle Partitioning of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4943-4951.

Loiselle S.A., Offerman F.J., Hodgson A.T. (1991) Development of an indoor air sampler for polycyclic aromatic compounds. *Indoor air*, **2**, 191-210.

Mader B.T., Pankow J.F. (2000) Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 1. Partitioning of polychlorinated dibenzodioxins,

polychlorinated dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons to Teflon membrane filters, *Atmos. Environ.*, **34**, 4879-4887.

Mader B.T., Pankow J.F. (2001a) Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 2. Partitioning of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans, and polycyclic aromatic hydrocarbons to quartz fiber filters. *Atmos. Environ.*, **35**, 1217-1223.

Mader B.T., Pankow J.F. (2001b) Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 3. An analysis of gas adsorption artifacts in measurements of atmospheric SOCs and organic carbon (OC) when using Teflon membrane filters and quartz fiber filters. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3422-3432.

Mader B.T., Flagan R.C., Seinfeld J.H. (2001) Sampling Atmospheric Carbonaceous Aerosols Using a Particle Trap Impactor/Denuder Sampler. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4857-4867.

Mahanama K.R.R., Gundel L.A., Daisey J.M. (1994) Selective fluorescence detection of PAH's in environmental tobacco smoke and other airborne particles. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **56**, 289-309.

Manahan S.E. (1994) Environmental chemistry. 6th edition. Ed. Lewis publishers, Boca Raton, Fl.

Manoli E., Samara C., Konstantinou I., Albanis T. (2000) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece. *Chemosphere*, **41**, 1845-1855.

Marcé R.L., Burrull F. (2000) Solid-phase extraction of polycyclic aromatic compounds. *J. of Chromatography A.*, **885**, 273-290.

Marjamäki M., Keskinen J., Chen D-R., Pui D.Y.H. (2000) Performance evaluation of the electrical low-pressure impactor (ELPI). *J.Aerosol Sci.*, **31**, 249-261.

Marple V.A., Rubow K.L., Behm S.M. (1991) A microorifice uniform deposit impactor (MOUDI): description, calibration, and use. *Aerosol Sci. Technol.*, **14**, 434-446.

Marr L.C., Kirchstetter T.W., Harley R.A, Miguel A., Hering S.V, Hammond S.K. (1999) Characterization of PAH's in motor vehicle fuels and exhaust emissions. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3091-3099.

Marvin C.H., Smith R.W., Bryant D.W., McCarry B.E. (1999) Analysis oh high molecular mass polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental sample using liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *J. of Chromatography A.*, **863**, 13-24.

Masclet P., Pistikopoulos P., Beyne S., Mouvier G. (1988) Long range transport and gas/particle distribution of PAH's at a remote site in the Mediterranean Sea. *Atmos. Environ.*, **22**, 639-650.

Masclet P., Cachier H. (1998) L'aérosol atmosphérique. Caractéristiques physico-chimiques. *Analusis*, **26**, 11-17.

Masclet P., Hoyau V., Suarez J. (1998) L'aérosol atmosphérique. Analyse de la composante organique. *Analusis*, **26**, 17-21.

Masclet P., Hoyau V., Jaffrezo J.L., Cachier H. (2000) Polycyclic aromatic hydrocarbon deposition on the ice sheet of Greenland. Part I: superficial snow. *Atmos. Environ.*, **34**, 3195-3207.

Mastral A.M., Callén S. (2000) A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3051-3057.

McConnell L.L., Bidleman T.F. (1998) Collection of two-ring aromatic hydrocarbons, chlorinated phenols, guaiacols, and benzenes from ambient air using polyurethane foam/tenax-GC cartridges. *Chemosphere*, **37**, 885-898.

McDow S.R. and Huntzicker J.J. (1990) Vapor adsorption artifact in sampling of organic aerosol : face velocity effects. *Atmos. Environ.*, **24 A**, 2563-2571.

McDow R.S., Sun Q-R., Vartiainen M., Hong Y-S., Yao Y-L., Fister T., Yao R-Q., Kamens R.M. (1994) Effects of composition and state of organic components on PAH decay in atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 2147-2153.

McDow S.R., Vartiainen M., Sun Q., Hong Y., Yao Y., Kamens R.M. (1995). Combustion aerosol water content and its effect on polycyclic aromatic hydrocarbon reactivity. *Atmos. Environ.*, **29**, 791-798.

McDow S.R., Jang M., Hong Y., Kamens R.M. (1996) An approach to studying the effects of organic composition on atmospheric aerosol photochemistry. *Journal of geophysical research*, **101**, 19593-19600.

McDow S.R. (1999) Sampling artefact errors in gas/particle partitioning measurements. ***In Gas and Particle Phase Measurements of Atmospheric Organic Compounds. 2, Lane D.A., Ed. Gordon and Breach Science, Amsterdam. 105-126.***

McMurry P.H. (2000) A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmos. Environ.*, **34**, 1959-1999.

McVeedy B.D., Hites R.A. (1988) Atmospheric deposition of PAH's to water surface : a mass balance approach. *Atmos. Environ.*, **22**, 511-536.

Menichini E., Monfredi F., Merli F. (1999) The temporal varibility of the profile of carcinogenic PAH's in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993-1998. *Atmos. Environ.*, **33**, 3739-3750.

Menzie C.A., Potocki B.B., Santodonato J. (1992) Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1278-1284.

Miège C., Dugay J., Hennion M.C. (1998) Optimization and validation of solvent and supercritical-fluid extractions for the trace-determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A.*, **823**, 219-230.

Mitra S., Ray B. (1995) Patterns and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in indoor air. *Atmos. Environ.*, **29**, 3345-3356.

Muller J.F., Hawker D.W., McLachlan M.S., Connell D. (2001) PAHs, PCDD/Fs, PCBs and HCB in leaves from Brisbane, Australia. *Chemosphere*, **43**, 507-515.

Murphy S.A., Bérubé K.A, Pooley F.D., Richards R.J. (1998) The response of lung epithelium to well characterised fine particles. *Life Sciences*, **62**, 1789-1799.

Naumova Y.Y., Eisenreich S.J., Turpin B.J., Weisel C.P., Morandi M.T., Colome S.D., Totten L.A., Stock T.H., Winer, A.M., Alimokhtari S., Kwon J., Shendell D., Jones J., Maberti S., Wall S.J. (2002) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Indoor and Outdoor Air of Three Cities in the U.S. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2552-2559.

Nicolaou K., Masclet P., Mouvier G. (1984) Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere–a critical review. *The science of the total environment*, **32**, 103-123.

Nielsen T. (1996) Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmos. Environ.* **30**, 3481-3490.

Nielsen T., Jørgensen H.E., Larse J.C., Poulsen M. (1996) City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effect. *The Science of The Total Environment*, **189-190**, 41-49.

NIST special publication. (2002) *Document internet, http://ois.nist.gov/pah.*

Noll K.E., Sarlis J.N. (1988) Adsorption characteristics of activated carbon and XAD-4 resin for the removal of hazardous organic solvents. *J.Air Pollut. Control. Ass.*, **38**, 1512-1517.

Notar M., Leskovsek H., Faganelli (2001) Composition, distribution and sources of PAH in sediment of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic sea. *Marine Pollution Bulletin*, **42**, 36-44.

Odabasi M., Sofuoglu A., Vardar N., Tasdemir,Y., Holsen T.M. (1999) Measurement of Dry Deposition and Air-Water Exchange of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with the Water Surface Sampler. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 426-434.

Offenberg J.H., Baker J.E. (1999) Aerosol size distributions of PAH's in urban and over water atmospheres. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3324-3331.

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

Pankow J.F. (1987) Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, **21**, 2275-2283.

Pankow J.F. (1988) The calculated effects of non-exchangeable material on the gas-particle distributions of organic compounds. *Atmos. Environ.*, **22**, 1405-1409.

Pankow J.F., Bidleman T.F. (1991) Effects of temperature, TSP, and per cent non-exchangeable material in determining the gas-particle partitioning of organic compounds. *Atmos. Environ.*, **25 A**, 2241-2249.

Pankow J.F., Bidleman T.F. (1992) Interdependence of the slopes and intercepts from Log-Log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure. I. Theory and analysis of available data. *Atmos. Environ.*, **26 A**, 1071-1080.

Pankow J.F. (1994) An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, **28**, 185-188.

Pankow J.F. (1999). Fundamentals and mechanisms of gas/particle partitioning in the atmosphere. *In Gas and Particle Phase Measurements of Atmospheric Organic Compounds. 2, Lane D.A., Ed. Gordon and Breach Science, Amsterdam*. 25-37.

Park J-S., Wade T.L., Sweet S. (2001) Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmos. Environ.*, **35**, 3241-3249.

Peltonen K., Kuljukka T. (1995) Air sampling and analysis of PAH's. *J. Chromatogr. A*, **710**, 93-108.

Peters A.J., Lane D.A., Gundel L.A., Northcott G.L., Jones K.C. (2000) A Comparison of High Volume and Diffusion Denuder Samplers for Measuring Semivolatile Organic Compounds in the Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 5001-5006.

Phousongphouang P.T., Arey J. (2002) Rate constants for the gas phase reactions of a series of alkylnaphthalenes with the OH radical. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1947-1952.

Pineiro-Iglesias M., Lopez-Mahia P., Vasquez-Blanco E., Muniategui-Lorenzo S., Fernandez-Fernadez E. (2000) Microwave assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate samples. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **367**, 29-34.

Pinto J.P, Stevens R.K., Willis R.D, Kellogg R., Mamane Y., Novac J., Santroch J., Benes I., Lenicek J., Bures V. (1998) Czech air quality monitoring and receptor study. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 843-854.

Pickering R.W., Phil M., Biol F.I. (1999) A toxicological review of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Toxicol. Cut & ocular Toxicol.*, **182**, 101-135.

Pistikopoulos P., Masclet P., Mouvier G. (1990) A receptor model adapted to reactive species: Polycyclic aromatic hydrocarbons ; evaluation of source contributions in an open urban site-I. Particle compounds. *Atmos. Environ.*, **24 A**, 1189-1197.

Pitts J.N., Atkinson R., Sweetman J.A., Zielinska B. (1985a) The gas phase reaction of naphthalene with N_2O_5 to form nitronaphthalenes. *Atmos. Environ.*, 19, 701-705.

Pitts J.N., Zielinska B., Arey J., Ramdahl T., Wiener A.M., Atkinson R., Harger W.P. (1985b) Formation of nittroarenes from the reaction of PAH's with N_2O_5. *Environ. Sci. Technol.*, 19, 1115-1121.

Pitts J.N., Zielinska B., Sweetman J.A., Atkinson R., Winer A.M. (1985c) Reactions of adsorbed pyrene and perylene with gaseous N_2O_5 under simulated atmospheric conditions. *Atmos. Environ.*, **19**, 911-915.

Pitts J.M. Jr (1987) Nitration of gaseous PAH's in simulated and ambient urban atmospheres: a source of mutagenic nitroarenes. *Atmos. Environ.*, **21**, 2531-2547.

Possanzini M., Febo A., Liberti A. (1983) New design of a high performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants. *Atmos. Environ.*, 17, 2605-2610.

Poster D.L., Hoff R.M., Baker J.E. (1995) Measurement of the particle-size distribution of semivolatile organic contaminants in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1990-1997.

Poster D.L., Baker J.E. (1996a) Influence of Submicron Particles on Hydrophobic Organic Contaminants in Precipitation.1. Concentrations and distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in rainwater. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 341-348.

Poster D.L., Baker J.E. (1996b) Influence of Submicron Particles on Hydrophobic Organic Contaminants in Precipitation. 2. Scavenging of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Rain. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 349-354.

Pyle S.M., Betowski L.D., Marcus A.B., Winnick W. (1997) Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons by ion trap tandem mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, **8**, 183-190.

Revuelta C.C., De la Fuente S.E., Rodriguez Vasquez J.A. (1999) Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in emissions from coal-fired power plants: the influence of operation parameters. *Environmental technology*, **20**, 61-68.

Richter B.E , Ezzell J.L., Felix D., Roberts K.A., Later D.W. (1995) An accelerated solvent extraction system for the rapid preparation of environmental organic compounds in soil. *Am. Lab.*, **27**, 24-28.

Richter H., Howard J. B. (2000) Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science*, **26**, 565-608.

Risse U., Flammenkamp E., Kettrup A. (1994) Denuder sampling system for the determination of gaseous and particle-bound organic health hazardous substances. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **350**, 454-460.

Rogge W.F., Mazurek M.A., Hidleman G.R., Cass G.R., Simoneit B.R.T. (1993) Quantification of urban organic aerosol at a molecular: identification, abundance, and seasonal variation. *Atmos. Environ.*, **27 A**, 1309-1330.

Rounds S.A., Pankow J.F. (1990) Application of a radial diffusion model to describe gas/particle sorption kinetics. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1378-1386.

Rounds S.A., Tiffany B.A., Pankow J.F. (1993) Description of gas/particle sorption kinetics with an intraparticle diffusion model: Desorption experiments. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 366-377.

Rudell B., Blomberg A., Helleday R., Ledin M.C., Lundbäck B., Stjernberg N., Hörstedt P., Sandström T. (1999) Bronchoalveolar inflammation after exposure to diesel exhaust : comparison between unfiltered and particle trap filtered exhaust. *Occupational and environmental medicine*, **56**, 527-534.

Sakairi M., Kato Y. (1998) Multi-atmospheric pressure ionisation interface for liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal. of Chromatography A.*, **794**, 391-406.

Sanusi A., Millet M., Mirabel P., Wortham H. (1999) Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples. *Atmos. Environ.*, **33**, 4941-4951.

Sasaki J., Aschmann S.M., Kwok E.S.C., Atkinson R., Arey J. (1997) Products of the Gas-Phase OH and $NO_3^{\cdot}$ Radical-Initiated Reactions of Naphthalene. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3173-3179.

Sauvain J.J., Vu Duc T., Huynh C..K. (2001) Development of an analytical method for the simultaneous determination of 15 carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic nitrogen heterocyclic compounds. Application to diesel particulates. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **371**, 966-974.

Schantz M.M., Nichols J.J., Wise S.A. (1997) Evaluation of pressurized fluid extraction for the extraction of environmental matrix reference material. *Anal. Chem.*, **69**, 4210-4219.

Schauer J.J., Kleeman M.J., Cass G.R., Simoneit B.R.T. (1999) Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1578-1587.

Schauer J.J., Fraser M.P., Cass G.R., Simoneit B.R.T. (2002) Source Reconciliation of Atmospheric Gas-Phase and Particle-Phase Pollutants during a Severe Photochemical Smog Episode. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3806-3814.

Schnelle J., Jänsch T., Wolf K., Gebefügi I., Kettrup A. (1995) Particle size dependent concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the outdoor air. *Chemosphere*, **31**, 3119-3127.

Schnelle-Kreis J., Gebefügi I, Welzl G, Jaensch T., Kettrup A. (2001) Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmos. Environ.*, **35**, 71-81

Schönberger H., Guggenberger G., Peters K., Bergmann H., Zech W. (2001) Particle size distribution of PAH in the air of a remote norway spruce forest in nothern Bavaria. *Water, air, and soil pollution*, **128**, 355-367.

Schubert P., Sander L.C., Schantz M.M. Wise S.A. (2001) Determination of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons (MW>300)°in different environmental matrix standard reference materials. 18th international symposyum on Polycyclic aromatic compounds (ISPAC). 9-13 septembre 2001, Cincinnati, USA.

Seinfeld J.H., Pandis S.N. (1998) Atmospheric chemistry and physics. Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York. p 1326.

Sheffield A.E., Pankow J.F. (1994) Specific surface area of atmospheric urban particulate matter. Environ. Sc. Technol., **28**, 1759-1766.

Sheu H.-Li., Lee W.-J., Lin S.J., Fang G.-C., Chang H.-C., W.-C. You (1997) Particle-bound PAH content in ambient air. *Environmental Pollution*, **96**, 369-382.

Shi J.P., Evans D.E., Khan A.A., Harrison R.M. (2001) Sources and concentrations of nanoparticles (<10 nm) in the urban atmosphere. *Atmos. Environ.*, **35**, 1193-1202.

Shimmo M., Adler H., Hyötyläinen T., Hartonen K., Kulmala M., Riekkola M-L. (2002) Analysis of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons by on-line coupled supercritical fluid extraction liquid chromatography gas chromatography mass spectrometry. *Atmos. Environ.*, **36**, 2985-2995.

Shiu W-S.Y., Mackay D. (1997) Henry's law constants of selected aromatic hydrocarbons, alcohols, and ketones. *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 27-30.

Simcik M.F., Franz T.P., Zhang H., Eisenreich S. (1998) Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: states of equilibrium. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 251-257.

Simcik M.F., Eisenreich S.J., Lioy P.J. (1999) Source apportionment and source/sink relationships of PAH's in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmos. Environ.*, **33**, 5071-5079.

Simcik M.F., Hoff R.M., Strachan W. M..J., Sweet C.W., Basu I., Hites R.A. (2000) Temporal Trends of Semivolatile Organic Contaminants in Great Lakes Precipitation. *Environ. Sci. Technol.*,**34**, 361-367.

Simo R., Grimalt J.O., Albaiges J. (1997) Loss of Unburned-Fuel Hydrocarbons from Combustion Aerosols during Atmospheric Transport. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2697-2700

Smith K.E.C., Thomas G.O., Jones K.C. (2001) Seasonal and Species Differences in the Air-Pasture Transfer of PAHs. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2156-2165.

Soclo H.H. Garrigues P., Ewald M. (2000) Origin of PAH in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin*, **40**, 387-396.

Sootjens C.D., Holmberg K., Westrholm R.N., Rafter J.J. (1997) Characterisation of polycyclic aromatic compounds in diesel exhaust particulate extract responsible for aryl hydrocarbon receptor activity. *Atmos. Environ.*, **31**, 219-225.

Stephanou E.G. (1992) Biogenics and anthropogenic organic compounds in eolian particulates in the east mediterranean region. I. Occurrence and origin. *Atmos. Environ.*, **26 A**, 2821-2929.

Storey J.M.E., Luo W., Isabelle L.M., Pankow J.F. (1995) Gas/Solid partitioning of semivolatile organic compounds to model atmospheric solid surfaces as a function of relative humidity. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2420-2428.

Strommen M.R., Kamens R.M. (1997) Development and application of a dual-impedance radial diffusion model to simulate the partitioning of semivolatile organic compounds in combustion aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2983-2990.

Strommen M.R., Kamens R.M. (1999) Simulation of semivolatile organic compounds microtransport at different time scales in airborne diesel soot. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1738-1746.

Subramanyam V., Valsaraj K.T., Thibodeaux L.J., Reible D.D. (1994) Gas-to-particle partitioning of PAH in an urban atmosphere. *Atmos. Environ.*, **28**, 3083-3091.

Sun F., Littlejohn D., Gibson M.D. (1998) Ultrasonication and solid phase extraction clean-up for determination of US EPA 16 priority pollutants PAH's in soil by reversed-phase liquid chromatography with UV absorption detection. *Analytica Chimica Alta*, **364**, 1-11.

Sweetman J.A., Zielinska B., Atkinson R., Ramdahl T., Winer A.M., Pitts J.N. Jr. (1986) A possible formation pathway for the 2-nitrofluoranthène observed in ambient particulate organic matter. *Atmos. Environ.*, **20**, 235-238.

Tancell P.J., Rhead M.M. (1996) Application of radio-chromatographic techniques to diesel emissions research. *Journal of Chromatography A.*, **737**, 181-192.

Teinemaa E., Kirso U., Strommen M.R., Kamens R.M (2002) Atmospheric behaviour of oil-shale combustion fly ash in a chamber study. *Atmos. Environ.*, **36**, 813-824.

Silakos T. I, Paleologos E.K., Karayannis M.I. (2002) Monitoring of time variation and effect of some meteorological parameters in polynuclear aromatic hydrocarbons in Ioannina, Greece with the aid of HPLC-fluorescence analysis. *Talanta*, **58**, 497-510.

Tobias H.J., Beving D.E., Ziemann P.J., Sakurai H., Zuk M., McMurry P.H., Zarling D., Waytulonis R., Kittelson D.B. (2001) Chemical Analysis of Diesel Engine Nanoparticles Using a Nano-DMA/Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2223-2243.

Tsai C.J., Cheng Y.H. (1995) Solid particle collection characteristics on impaction surface of different designs. *Aerosol Sciences technology*, **23**, 96-105.

Tsai P.J., Shieh H.Y., Lee W-K, Lai S-O. (2001) Characteristics of exposure profiles for workers exposed tp airborne dusts and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the carbon black manufacturing industry. *J. Occup. Health.*, **43**, 118-128.

Turpin B.J., Huntzicker J.J., Hering S.V. (1994) Investigations of organic aerosol sampling artifacts in the Los Angeles basin. *Atmos. Environ.*, **28**, 3061-3071.

Turpin B.J., Liu S.P., McMurry P.H., Eisenreich S.J. (1999) Definitive measurement of semivolatile PAHs with a diffusion separator: Design and investigation of sampling artifacts in filter-adsorbent samplers. *In Gas and Particle Phase Measurements of Atmospheric Organic Compounds. 2, Lane D.A., Ed. Gordon and Breach Science, Amsterdam*. 369-392.

Turpin B.J., Saxena P., Andrews E. (2000) Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmos. Environ.*, **34**, 2983-3013.

US EPA (1999) Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air. Second edition. Compendium method TO-13A. Determination of PAHs in ambient air using GC/MS. *Document internet (http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/airtox/tocomp99.pdf).*

Vaida V., Tuck A.F., Ellison G.B. (2000) Optical and Chemical Properties of Atmospheric Organic Aerosols. Physics and Chemistry of the Earth, Part C: Solar. *Terrestrial & Planetary. Science*, **25**, 195-198.

Van Metre P.C., Mahler B.J., Furlong E.T. (2000) Urban sprawl leaves Its PAH signature. *Environ. Sci.Technol.*, **34**, 4064-4070.

Van Vaeck L., Van Cauwenberghe K., Janssens J. (1984a) The gas-particle distribution of organic aerosol constituents : measurement of the volatilisation artefact in High-cascade impactor sampling. *Atmos. Environ.*, **18**, 417-430.

Van Vaeck L., Van Cauwenberghe K., Janssens J. (1984b) Conversion of PAH's on diesel particulate matter upon exposure to ppm levels of ozone. *Atmos. Environ.*, **18**, 323-328.

Vasiliou J.G., Sorensen D., McMurry P.H. (1999) Sampling at controlled relative humidity with a cascade impactor. *Atmos. Environ.*, **33**, 1049-1056.

Venkataraman C., Friedlander S.K. (1994) Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 1. Sampling, measurements methods and source characterization. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 552-563.

Venkataraman C., Friedlander S.K. (1994) Size distributions of PAH's and elemental carbon. 2. Ambient measurements and effects of atmospheric processes. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 563-572.

Venkataraman C., Thomas S., Kulkarni P. (1999) Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons gas/particle partitioning to urban aerosols. *Journal of Aerosol. Sciences*, **30**, 756-770.

Volckens J. (2002) Projet US EPA, 2000-2002. *Document internet http://www.sph.unc.edu/baitylab/jv/jvproposal.html).*

Wang M., Schachterle S., Wells G. (1996) Application of Nonresonance Excitation to Ion Trap Tandem Mass Spectrometry and Selected Ejection Chemical Ionization. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **7**, 668-676.

Wang J., Lewis D.M., Castranova V., Frazer D.G., Goldsmith T., Tomblyn S., Simpson J., Stone S., Afshari A., Siegel P.D. (2001) Characterization of asphalt fume

composition under simulated road paving conditions by GC/MS and Microflow LC/Quadrupole Time-of-Flight MS. *Anal. Chem.*, **73**, 3691-3700.

Weschler C.J. (1981) Identification of selected organics in the arctic aerosol. *Atmos. Environ.*, **15**, 1365-1369.

Wheat P.E., Tumeo M.A. (1997) Ultrasound induced aqueous polycyclic aromatic hydrocarbons reactivity. *Ultrasonics Sonochemistry*, **4**, 55-59.

White P.A. (2002) The genotoxicity of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixtures. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, **515**, 85-98.

Wiedensohler A., Covert D.S. (1996) Number concentrations and size distributions of atmospheric aerosol under baseline condition at Cape Grim. *Journal of Aerosol Science*, **27**, 99-100.

Wild S.R., Jones K.C. (1995) Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a prelimminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*, **88**, 91-108.

Williams J.D., Burinsky D.J. (2001) Mass spectrometric analysis of complex mixtures then and now: the impact of linking liquid chromatography and mass spectrometry. International *Journal of Mass Spectrometry*, **212**, 111-133.

Wilson W.E., Suh H.H. (1997) Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiologic studies. *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)*, **47**, 1238-1249.

Winiwarter W. (1989) A calculation procedure for the determination of the collection efficiency in annular denuders. *Atmos. Environ.*, **23**, 1997-2002.

Wise S.A., Sander L.C., Willie E.M. (1993) Review : Determination of PAH's by liquid chromatography. *Journal of Chromatogry*, **642**, 329-349.

Wong J.M., Kado N.Y., Kuzmicky P.A., Ning H.S., Woodrogw J.E., Hsieh D.P.H., Seiber J.N. (1991) Determination of volatile and semi-volatile mutagens in air using solid adsorbents and supercritical fluid extraction. *Anal. Chem.*, **63**, 1644-1650.

Xu Z., Zhang Q., Chen J., Wang L., Anderson G.K. (1999) Adsorption of naphtalene derivatives on hypercrosslinked polymeric adsorbents. *Chemosphere*, **38**, 2003-2011

Yamasaki H., Kuwata K., Miyamoto H. (1982) Effects of ambient temperature on aspects of airborne PAH's. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 189-194.

Yang H-H., Chiang C-F. (1999) Size distribution and dry deposition of road dust PAHs. *Environment International*, **25**, 585-597.

Ye Y., Tsai C-J., Pui D.Y.H. (1991) Particle transmission characteristics of an annular denuder ambient sampling system. *Aerosol science and Technology*, **14**, 102-111.

Zhang X., McMurry P.H. (1991) Theorical analysis of evaporative losses of adsorbed or absorbed species during atmospheric aerosol sampling. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 456-459.

Zhu L., Takahashi Y., Amagai T., Matsushita H. (1997) Highly sensitive automatic analysis of polycylic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air. *Talanta*, **45**, pp113-118.

Zhu Y., Lee K.W. (1999) Experimental study on small cyclones operating at high flowrates. *Journal of Aerosol Sciences*, **30**, 1303-1315.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Liste des HAP généralement surveillés dans l'environnement 9
Figure I.2. Structures chimiques du benzo(a)pyrène et du pyrène 16
Figure I.3. Présentation des différents modes de particules 19
Figure I.4. Exemples de distribution en nombre, en surface, et en volume 20
Figure I.5. Compositions typiques de particules 23
Figure I.6. Phénomènes impliqués dans la partition HAP-particule 25
Figure I.7. Déposition des particules en fonction de leur diamètre dans les différentes parties du système respiratoire humain 27
Figure I.8. La pression de vapeur saturante à l'état de liquide surfondu 36
Figure II.1. Mécanismes intervenant dans le piégeage des particules par un filtre 40
Figure II.2. Choix de l'adsorbant en fonction de la volatilité des composés 42
Figure II.3. Schéma d'un préleveur grand volume 45
Figure II.4. Schéma des artefacts de prélèvement induits par un préleveur conventionnel 47
Figure II.5. Méthodes utilisées pour quantifier l'artefact d'adsorption des composés gazeux induit par un préleveur conventionnel 49
Figure II.6. Schéma de principe de fonctionnement d'un impacteur en cascade 50
Figure II.7. Schéma d'un précipitateur électrostatique 56
Figure II.8. Schéma de fonctionnement d'un tube denuder 58
Figure II.9. Configuration possible des tubes denuder 59
Figure II.10. Principaux paramètres géométriques d'un tube denuder influant sur l'efficacité de piégeage de la phase gazeuse selon la théorie 62
Figure III.1. Principales étapes nécessaires pour l'analyse des HAP 66
Figure III.2. Système d'extraction au Soxhlet 67
Figure III.3. Schéma du système à extraction sous fluide supercritique 70
Figure III.4. Schéma des systèmes d'extraction par micro-ondes 71
Figure III.5. Schéma du système d'extraction accélérée au solvant 72
Figure III.6. Dispositif de filtration type Millipore 73
Figure IV.1. Diagramme du protocole analytique utilisé pour quantifier les HAP 82
Figure IV.2. Schéma du protocole analytique utilisé pour quantifier les HAP 84
Figure IV.3. Chromatogramme d'une solution étalon contenant les 15 HAP détectables en fluorescence 87
Figure V.1. Schéma du générateur de gaz étalon 95
Figure V.2. Schéma du système de perméation 96
Figure V.3. Suivi de la vitesse de sublimation du naphtalène 99

Figure V.4. Comparaison réalisée de la quantité de naphtalène générée et de la quantité de naphtalène collectée par deux tubes denuder en série (12 tests) 101
Figure VI.1. Coupe des tubes denuder a) multi-annulaire et b) mono-annulaires 105
Figure VI.2. Protocole de séchage de la résine XAD-4 107
Figure VI.3. Schéma d'application de la résine XAD-4 sur les parois du tube denuder 108
Figure VI.4. Etude de l'efficacité de piégeage en fonction de la concentration en naphtalène 110
Figure VI.5. Etude de l'efficacité de piégeage en fonction de température 111
Figure VI.6. Etude de l'efficacité de piégeage de la phase gazeuse 113
Figure VI.7. Etude de l'efficacité de piégeage en fonction du temps de séjour du flux prélevé 114
Figure V1.8. Etude de l'efficacité de piégeage en fonction de la durée de prélèvement 116
Figure VI.9. Situation géographique des sites de prélèvement 118
Figure VI.10. Schéma du tube denuder multi-annulaire en configuration de prélèvement atmosphérique 120
Figure VII.1. Schéma du banc à rouleaux, et des différents dispositifs de mesure mis en place 128
Figures VII.2. Comparaison des quantités particulaires collectées en aval et en amont du tube denuder aux débits de 17 $L.min^{-1}$ (a) et 34 $L.min^{-1}$ (b) 131
Figure VII.3. Diagramme schématique de l'E.L.P.I 133
Figure VII.4. Rendements de transmission des particules (en nombre) du tube denuder 135
Figure VII.5. Comparaison des dimensions d'un tube denuder annulaire et d'un tube denuder formé par deux plaques parallèles 137
Figures VII.6. Distributions granulométriques en nombre et en masse des particules étudiées 142
Figure VIII.1. Schéma du prélèvement simultané des émissions diesel avec le tube denuder et le préleveur réglementaire 146
Figure VIII.2. Fraction de HAP particulaires désorbés et récupérés par la résine XAD-2 148
Figure VIII.3. Fraction de HAP particulaires désorbés en fonction de $P°_L$ 150
Figure VIII.3. Comparaison des masses de particules collectées par les deux préleveurs 151
Figure VIII.4. Comparaison des quantités de HAP piégés par filtres des deux systèmes de prélèvement (filtre 1 du préleveur conventionnel et filtre du tube denuder) 152
Figure IX.1. Etude du Kp en fonction de $P°_L$. Cas des HAP à l'émission 163
Figure IX.2. Etude du Kp en fonction de $P°_L$. Cas des HAP atmosphériques 164

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Principales sources d'émissions de HAP en France en 2000 11
Tableau I.2. Caractéristiques physico-chimiques des HAP 14
Tableau I.3. Potentiel cancérigène des HAP 15
Tableau I.4. Concentrations de saturation des HAP gazeux (condensation) versus concentrations atmosphériques moyennes 21
Tableau I.5. Rapports OC/EC obtenus en fonction de l'origine des particules 25
Tableau I.6. Estimation des temps de vie des HAP gazeux à partir des cinétiques de dégradation 31
Tableau II.1. Principales caractéristiques des filtres couramment utilisés pour piéger les HAP particulaires 41
Tableau II.2. Principales caractéristiques des adsorbants utilisés pour piéger les HAP gazeux 43
Tableau II.3. Valeurs estimées du rapport de P/Po en fonction du diamètre de coupure pour 3 types d'impacteurs couramment utilisés 54
Tableau II.4. Récapitulatif des principales études réalisées sur les HAP atmosphériques avec un impacteur en cascade 55
Tableau III.1. Principales caractéristiques des différentes méthodes d'extraction 73
Tableau III.2. Principales caractéristiques des méthodes couplées pour l'analyse des HAP 80
Tableau IV.1. Programme de longueurs d'ondes d'excitation et d'émission du fluorimètre pour l'analyse des HAP 86
Tableau IV.2. Détermination des rendements d'extraction relatifs des HAP particulaires 89
Tableau IV.3. Détermination des rendements d'extraction relatifs des HAP adsorbées aux résines XAD-2 et XAD-4 90
Tableau IV.4. Détermination des taux de récupération du naphtalène après l'étape d'extraction 91
Tableau IV.5. Taux de récupération du naphtalène après les étapes de filtration et d'évaporation 92
Tableau V.1. Gamme de conditions expérimentales couvertes par le générateur de gaz étalon expérimental 102
Tableau VI.1. Caractéristiques principales du tube multi-annulaire 105
Tableau VI.2. Caractéristiques d'échantillonnage avec les différents tubes denuder annulaires 106
Tableau VI.3. Récapitulatif des expérimentations réalisées avec le générateur de gaz étalon 109
Tableau VI.4. Efficacité de piégeage du tube denuder à Marseille (a) et Dupail (b) pour les HAP gazeux 122
Tableau VI.5. Domaine de conditions expérimentales testées pour lequel le tube denuder multi-annulaire piège efficacement la phase gazeuse 125
Tableau VII.1. Détermination du rendement de transmission des particules en masse : conditions expérimentales 129

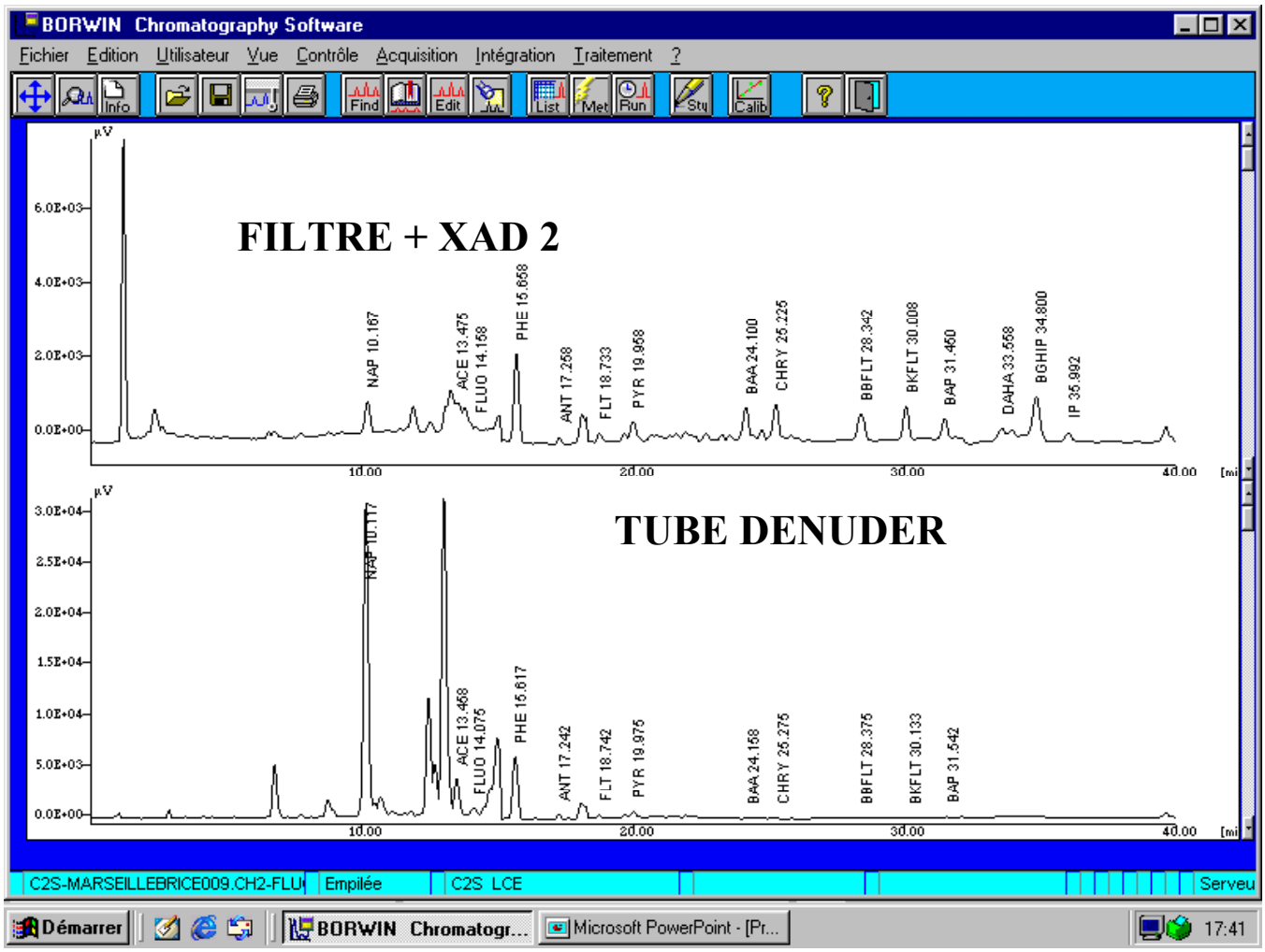
Tableau VII.2. Détermination du rendement de transmission des particules en masse : résultats 132
Tableau VII.3. Détermination du rendement de transmission des particules en nombre : conditions expérimentales 134
Tableau VII.4. Evaluation expérimentale et théorique des pertes en particule au sein du tube denuder annulaire induite par diffusion 139
Tableau VII.5. Comparaison des rendements de transmission des particules (nombre et masse) 141
Tableau VIII.1. Description des conditions de conduite sur un cycle MVEG 146
Tableau VIII.2. Stabilité des paramètres température et débit de prélèvement 147
Tableau VIII.3. Récapitulatif des résultats précédemment obtenus sur l'évaluation de Q_{FTD}/Q_{F1PC} 154
Tableau VIII.4. Récapitulatif des résultats précédemment obtenus sur l'évaluation de l'artefact d'adsorption de composés gazeux sur le filtre à particules du préleveur conventionnel. 157
Tableau IX.1. Conditions de prélèvements des échantillons atmosphériques et d'émission diesel 160
Tableau IX.2. Récapitulatif des études de partition des HAP dans l'atmosphère 166

ANNEXES

ANNEXE 1 Concentrations (ng.m^{-3}) de HAP gazeux et particulaires obtenues à Marseille (Février 2002, Station de prélèvement : 5 Avenues)
LD : concentrations en dessous de la limite de détection

	PHASE GAZEUSE						PHASE PARTICULAIRE					
HAP	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P1	P2	P3	P4	P5	P6
NAP	67,8		46,1	61,5	57,9	66,8	LD	LD	LD	LD	LD	LD
ACE	1,48	4,00	0,98	1,18	6,58	4,18	LD	LD	LD	LD	LD	LD
FLUO	5,26	7,86	2,64	4,17	6,45	5,80	LD	0,21	0,07	0,2	0,23	0,06
PHE	10,55	14,14	0,25	9,65	7,29	7,37	1	1,43	1,39	1,54	1,07	0,76
ANT	1,04	1,65	0,41	1,09	1,42	0,81	0,15	0,17	0,14	0,16	0,12	0,10
FLT	2,11	2,79	0,25	1,96	2,45	1,25	0,38	0,70	0,59	0,61	0,37	0,19
PYR	1,36	2,35	0,17	1,17	1,18	0,62	0,40	0,52	0,49	0,48	0,27	0,32
BAA	0,07	0,08	_	0,07	0,09	0,04	0,22	0,32	0,25	0,32	0,14	0,15
CHRY	0,12	0,18	0,02	0,1	0,19	0,06	0,33	0,76	0,64	0,75	0,14	0,37
BBFLT	0,05	LD	LD	LD	0,05	LD	0,48	0,83	0,64	0,81	0,28	0,36
BKFLT	LD	LD	LD	LD	LD	LD	0,14	0,25	0,19	0,24	0,08	0,11
BAP	0,04	0,03	0,01	0,02	0,04	0,02	0,28	0,53	0,39	0,54	0,16	0,23
BGHIP	LD	LD	LD	LD	LD	LD	0,05	0,08	0,07	0,07	LD	0,05
DAHA	LD	LD	LD	LD	LD	LD	0,55	0,95	1,01	0,93	0,20	0,47
IP	LD	LD	LD	LD	LD	LD	0,30	0,56	0,45	0,54	0,12	0,23

ANNEXE 2 Exemple de chromatogramme d'échantillon réel (prélèvement à Marseille).



RESUME : En raison de leur toxicité, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) font partie des polluants atmosphériques devant faire l'objet d'une surveillance (directive cadre européenne 96/62/CE du 27 septembre 1996). De par leurs propriétés physico-chimiques, certains de ces composés sont présents dans l'atmosphère simultanément en phases gazeuse et particulaire. Leur impact sanitaire et environnemental, différent selon la phase considérée, impose le prélèvement et l'analyse séparée des deux phases. Actuellement, la méthode la plus couramment utilisée pour l'échantillonnage simultané et séparé des phases gazeuse et particulaire est le préleveur à Haut-débit. Mais de nombreux auteurs ont montré que cette méthode engendrait des artefacts de prélèvement qui induisaient des erreurs dans l'estimation des concentrations. Ce travail de thèse répond à la nécessité de disposer d'un outil de prélèvement des HAP dépourvu d'artefact de prélèvement. Dans ce contexte, nos recherches ont porté sur la validation de la méthode de prélèvement par tube denuder multi-annulaire. Cette validation s'est articulée autour de tests en conditions contrôlées (banc à perméation, banc à rouleaux) afin d'évaluer l'impact des principaux paramètres susceptibles d'influer sur les performances du tube (température, humidité, concentration en HAP, taille des particules, conditions de prélèvement), et de prélèvements d'échantillons réels (atmosphériques) pour évaluer l'effet de la matrice environnementale. Elle a été complétée par une comparaison avec le préleveur conventionnel, à partir de prélèvements à l'émission d'un véhicule diesel (banc à rouleaux). Il ressort de l'ensemble de ces tests que le tube denuder multi-annulaire est une méthode adaptée au prélèvement simultané des HAP en phases gazeuse et particulaire, dans une gamme de conditions expérimentales couvrant largement le domaine de conditions généralement rencontrées dans l'environnement. Pour une étude plus précise du phénomène de distribution gaz-particule des HAP, le remplacement des préleveurs conventionnels par des systèmes «tube denuder» est ainsi fortement souhaitable.
Mots-clé : HAP, TUBE DENUDER, ETALONNAGE, CLHP-FLUORIMETRIE, PARTICULES, PARTITION.

ABSTRACT : Due to their toxicity, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) represent an important class of air pollutants to be monitored (directive 96/62/CE). Because of their physico-chemical properties, some PAH in the atmosphere are present both in vapour form and in association to particles. As the PAH partitioning process strongly influences their potential effects on human health and on the environment, the knowledge of concentrations in both phases is required. Traditionally, the high volume samplers have been used to collect simultaneously the particulate and the gaseous phase. However, this sampling technique has been shown to be subject to both positive and negative artefacts, leading to incorrect measurements of gas and particulate phase concentrations. Thus, there is a need for artefact-free methods allowing the sampling of PAH simultaneously in the two atmospheric phases. For this purpose, our study presents the validation of the denuder-based method, which potentially represents a promising sampling method for determining accurate gas-particle concentrations. The experimental validation of the tube consisted in laboratory tests to evaluate the denuder performances (using vapour produced by a dynamic generator and particles from diesel vehicle engine mounted on a dynamometer) under a wide range of experimental conditions (tested parameters: temperature, relative humidity, gas concentrations, sampling flow rate, sampling duration, particle size). Further experiments were carried out in the field with real gas-phase mixture in order to study the matrix effects on the denuder performances. Finally the denuder tube sampling method was compared to the conventional method using diesel exhausts. Results from these investigations indicate that the denuder sampling method can improve the determination of PAH in both particulate and gaseous phases over a range of conditions covering the experimental conditions encountered in field sampling. According to our study, the denuder-based method improves the measurement of atmospheric PAH in the gas and particulate phases.
Key words: PAH, DENUDER TUBE, CALIBRATION, HPLC-FLUORIMETRY, PARTICLE, PARTITIONING.