



Hydrocarbures aromatiques polycycliques et leurs dérivés nitrés et oxygénés dans l'air ambiant : caractérisation physico-chimique et origine

Alexandre Albinet

► To cite this version:

Alexandre Albinet. Hydrocarbures aromatiques polycycliques et leurs dérivés nitrés et oxygénés dans l'air ambiant : caractérisation physico-chimique et origine. Océan, Atmosphère. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2006. Français. NNT : . tel-00120588

HAL Id: tel-00120588

<https://theses.hal.science/tel-00120588>

Submitted on 15 Dec 2006

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

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

N° d'ordre : 3252

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

THESE

Présentée à l'Université Bordeaux 1

Préparée à L'Institut National de l'Environnement Industriel et des RISques (INERIS)

Par Alexandre ALBINET

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENT

Hydrocarbures aromatiques polycycliques et leurs dérivés nitrés et oxygénés dans l'air ambiant : caractérisation physico-chimique et origine

Soutenue le 15 Novembre 2006 devant la commission d'examen formée de :

Jean-Marie SCHMITTER - Professeur - IECB - Université Bordeaux 1

Président

Joan O. GRIMALT - Professeur - CSIC - Barcelone

Rapporteur

Gilles MAILHOT - Directeur de recherche - CNRS - Université Clermont-Ferrand 2

Rapporteur

Eva LEOZ-GARZIANDIA - Ingénieur - INERIS - Verneuil en Halatte

Responsable de thèse

Hélène BUDZINSKI - Directeur de recherche - CNRS - Université Bordeaux 1

Directeur de thèse

Eric VILLENAVE - Professeur - Université Bordeaux 1

Directeur de thèse

Membres invités :

Jean-Luc JAFFREZO - Chargé de recherche - CNRS - Université Grenoble 1

Jean-Luc BESOMBES - Maître de Conférence - Université de Savoie

Henri WORTHAM - Professeur - Université de Provence

*« Il n'y a pas de crise de l'Energie mais simplement une
crise d'ignorance. » B. Fuller.*

www.quanthomme.org

REMERCIEMENTS

Dans ce petit espace de liberté et de sincérité que sont les remerciements, de nombreux souvenirs se bousculent dans ma tête après ces trois années et demie de travail...

Auparavant, je voudrais remercier les membres du jury de thèse qui ont eu l'amabilité de se déplacer jusque dans l'Oise (le climat si agréable de cette région...), mais aussi de lire et de juger ce manuscrit de thèse. Je remercie donc Jean-Marie Schmitter pour la présidence de ce jury, Joan O. Grimalt et Gilles Mailhot pour avoir rapporté ce travail. Je tiens aussi à remercier les membres invités Henry Wortham, Jean-Luc Jaffrezo (JLJ) et Jean-Luc Besombes (JLB). Par la même occasion, je remercie Hélène Budzinski et Eric Villenave pour avoir accepté de diriger cette thèse.

Plus particulièrement et plus proche de moi, je tiens à remercier Eva Leoz-Garziandia (ou Leotz-Garziandia quand elle veut manifester avec plus de vigueur son identité basque), pour toute la confiance qu'elle m'a accordé, pour l'entière liberté et autonomie dont j'ai pu jouir dans mes choix et dans la gestion de mon travail et pour avoir supporté toutes les fois où j'ai pu râler par rapport à l'INERIS et tout le reste alors qu'elle m'a proposé ce sujet de thèse qui n'aurait pu être plus intéressant et plus complet pour moi. Je tiens aussi à préciser, que tu as réussi à charmer tous les mâles du milieu de la chimie atmosphérique et beaucoup ne retenaient que le fait que je travaillais avec toi (je pense surtout à Chazette : « avec Eva !! »). Merci encore...

Je remercie aussi PE pour la fiabilité de leur matériel, leur service après vente, la compétence, la disponibilité et la rapidité d'intervention de leurs techniciens...

Merci à Rémi Perret, éminent drôle et sympathique responsable de l'unité AIRE, pour m'avoir accueilli au sein de l'unité. Je remercie également toutes les personnes de l'unité, du haut et du bas, les techniciens comme les ingénieurs sans distinction. Plus particulièrement, je tiens à remercier Emeric Fréjafon, le roi des bonimenteurs économes qui pourrait vendre un steak à un végétarien, (dixit Tanguy) et qui nous a tant de fois donné l'occasion de le chamberer sur son LIDAR camion frigo immobile (au moins celui-là il n'a pas encore brûlé...); Marc Durif « coach », pour ses "Yoann ?!" à répétition quand on était dans les algécos et pour sa motivation sans limite à remporter le tournoi de foot de l'INERIS (ou au moins battre CHEN); Claude « comment » Ferrières; Florence Del Gratta, Olivier le « marrant » Le Bihan; Bruno « José Carlos Mozer » Triard, Karine Adam, Cécile Raventos. Et puis les autres personnes de l'unité avec qui j'ai été plus proche encore (donc

globalement du bas) : Nathalie Bocquet, toujours une petite histoire à raconter sur sa fille, sa nièce, sa mère... ; Vincent « Bubble » Fuvet, toujours en vacances, au bord de la mer ou au bord de la merde : « ô effluve adoré de la station d'épuration » ; Bruno Brouard héritier de la patate chaude PE (bonne chance !) ; Adrien « la chance » Dermigny « the Dude Lebowski », la cool attitude à son paroxysme : chemise ouverte, lunettes de soleil, reggae/ragga music et en route pour Amsterdam dans la New Beetle... ; Amandine Fievet pour toute son aide lors des campagnes de terrain, tous les fous rires qu'on a eu et surtout pour avoir perdu les clés du Jumper dans la neige, à Chamonix, la nuit, avec pour seul éclairage les warning ; Sébastien Fable, la dernière recrue du mercato d'hiver et notre meilleur buteur, pour les analyses des HAP de mes nombreux échantillons qu'il a partagé avec Karine Moirez et Nadine Guillaumet et pour le foot avec toutes les autres personnes présentes le jeudi soir (CHEN + CRAU VALLEY + les filles d'ECOTOX) : le renard des surfaces Hervé Adrien, Jérôme Beaumont, Claudine Villey, François, Cynthia Denize, Patrick Devosges (Al-Qaida), Régis N'Guyen (la traite Fario), Laurent Nectoux, Sylvain Bailleul, Sylvain Beaudrais, Nicolas Châtellier, Cécile Levasseur, Flore Bouge, Cathy Alvarez, Vincent... Merci aussi aux d'autres personnes de l'INERIS dont Nathalie Puig pour toutes les demandes d'achat qu'elle a passé en urgence quand j'étais si souvent en galère avec le bouzin PE ; Sylvain Degaugue pour son accueil à mon arrivée dans l'Oise et à l'INERIS ; Baya et Thierry du magasin ; Avenance et la Sodexo : la tarte au Macomyst, la cuisson bouillie exclusive, la salade au fromage râpé...

Et puis il y a les personnes qui ont été de passage à l'INERIS :

- les stagiaires et plus particulièrement Cristina Alegre pour sa participation aux prélèvements à Marseille et ses « jus de fouets », Georges Ginhoux (à Avignon) et la jolie Agathe Grossmith, toute sa bonne humeur et ses expressions marseillaises mais sans l'accent.

- Maxime Rouez pour son aide lors des campagnes de terrain de PDVA, la montée du DA-80 jusqu'au Plan de l'Aiguille, le Jumper bloqué dans la neige à Modane, une petite virée à Amsterdam avec Adrien...

- Sylvain Geffroy, la tête dans les ovnis, pour tout ce qu'il a pu m' (nous) apprendre sur la vie extra-terrestre, en physique, Jean-Pierre Petit, les Cathares, 09/11, le Chupacabra. Rendez-vous le 21/12/2012...

Il reste mes deux collègues de bureau et de thèse :

- Yoann Fagault, compagnon de galère en GC/MS qui est la personne que je connaisse qui mérite le plus de réussir pour tout le travail qu'il a accompli et les galères qu'il a endurées pendant toutes ses années de thèse. Je te souhaite bon courage pour la fin de la rédaction de la

thèse et j'espère que la DRH aura une illumination et que tu seras embauché à l'INERIS car tu le mérites vraiment (allez Raymond, fais un effort).

- Et puis il y a Tanguy Amodeo. Jeune padawane, encore quelques années et tu seras prêt (pour ça il faudra arriver avant 9h30 au boulot). Tu vas devoir voler de tes propres ailes maintenant sur Excel, Sigma Plot... Souviens toi que je te mets une raclée quand tu veux à PES ou à la pétanque. Ne traînes pas trop dans la forêt près des ruines car tu pourrais rencontrer des animaux imaginaires à moins que ce ne soit des chevaliers noirs munis de grandes, très grandes épées... Bon courage pour la fin de la thèse et la cannelle dans les crêpes c'est quand même meilleur que le curry...

Je voudrais aussi remercier toutes les autres personnes extérieures à l'INERIS dont celles du programme PDVA : en tête, « le boss » JLT (alors qu'est ce que t'as appris cette année Jaffrezo ?) ; le team HAP : JLB pour son aide précieuse sur les présentations et les posters et avec qui je vais maintenant travailler à Chambéry ; Bruno « le ptiot » Jourdain qui à la chance de retourner à la « maison » ; Mathieu Goriaux ; Nicolas Marchand ; Gilles Aymoz, et ses 300 000 échantillons ; la petite Julie Cozic et ses truffes en chocolat ; les AIR-APSiens ; le père Paturel (un petit détour dans le quartier rouge à Amsterdam ?) ; Pyrex et notre petit tour de rallye quotidien dans les bois pour aller à Sollières en hiver... Bon je suis sûr d'en oublier mais ça fait un paquet de bons souvenirs...

Je remercie aussi mes parents et ma sœur qui m'ont soutenu, supporté et encouragé pendant ces 3 années et demie et ça n'a pas toujours été facile...

Enfin, je remercie tout particulièrement Marion (ma nounoute) qui a toujours été là pour me soutenir dans les moments de doute, de galère, de stress et à qui j'ai fait si peur quand j'ai atterri aux urgences neurologiques. Je te remercie aussi pour la relecture attentive et les corrections de ce manuscrit (heureusement que tu étais là). Merci encore, encore et encore... Et maintenant, on va enfin vivre notre vie heureuse tous les deux avec les trois ptits et la pitoune qui nous apportent tant de bonheur.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	3
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	9
A. L'aérosol troposphérique	11
1) Origine	11
2) Mécanismes de formation et taille de l'aérosol atmosphérique	12
3) Impact global des aérosols	13
4) Impact local des aérosols	15
5) L'aérosol carboné	16
a) Le carbone élémentaire (EC)	17
i. Définition	17
ii. Sources et émissions globales	17
iii. Concentrations atmosphériques d'EC	18
b) Le carbone organique (OC)	18
i. Définition	18
ii. Concentrations atmosphériques d'OC	19
iii. Sources primaires d'OC	19
iv. Composition de l'OC à l'émission	20
B. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	23
1) Caractéristiques générales et toxicité	23
2) Sources et facteurs d'émissions des HAP	25
3) Concentrations atmosphériques	26
4) Partition gaz/particule	29
5) Distribution des HAP selon la taille des particules	30
6) Réactivité atmosphérique des HAP	32
7) Les dérivés polaires des HAP (nitro-HAP et HAP oxygénés)	35
a) Les nitro-HAP (NHAP)	35
i. Aspect toxicologique	36

ii.	Sources des nitro-HAP	37
iii.	Concentrations atmosphériques des nitro-HAP	41
iv.	Distribution en taille et partition gas/particule des nitro-HAP	43
v.	Variations saisonnières et journalières des nitro-HAP	44
vi.	Utilisation des nitro-HAP comme traceurs de sources	47
vii.	Réactivité des nitro-HAP	48
b)	Les HAP oxygénés (OHAP)	50
i.	Sources des HAP oxygénés	50
ii.	Concentrations atmosphériques des HAP oxygénés	51
iii.	Variations saisonnières des HAP oxygénés	53
iv.	Distribution en taille des HAP oxygénés	53
v.	Aspect toxicologique des HAP oxygénés	55
c)	Les nitro-oxy-HAP	55
8)	Résumé de la bibliographie sur les dérivés des HAP	56
CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES		57
1)	Campagnes de prélèvements	59
2)	Prélèvements	60
3)	Extraction des échantillons	61
4)	Analyse des HAP	62
5)	Analyse des nitro-HAP et HAP oxygénés	64
article n°1: Analyse simultanée des hydrocarbures polycycliques oxygénés et nitrés sur le matériau de référence 1649a (poussières urbaines) et sur des échantillons d'air ambiant par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en mode ionisation chimique négative		65
CHAPITRE III : ARTICLES		75
article n°2: Le programme POVA "Pollution des vallées alpines" : présentation générale et quelques résultats importants		79
article n°3: Comparaison de mesures de terrain des HAP particulières réalisées avec un appareil bas volume muni d'un dénudeur et des systèmes de prélèvements conventionnels		125
article n°4: Précautions de prélèvement pour la mesure des hydrocarbures polycycliques aromatiques nitrés dans l'air ambiant		147

article n°5: Hydrocarbures aromatiques polycycliques nitrés et oxygénés dans l'air ambiant de deux vallées alpines françaises. Partie 1 : concentrations, sources et partition gaz/particule	167
article n°6: Hydrocarbures aromatiques polycycliques nitrés et oxygénés dans l'air ambiant de deux vallées alpines françaises. Partie 2 : distribution selon la taille des particules	207
article n°7: Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), HAP nitrés et HAP oxygénés dans l'air ambiant de la région de Marseille (Sud de la France). Partie 1 : concentrations et sources	241
article n°8: Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), HAP nitrés et HAP oxygénés dans l'air ambiant de la région de Marseille (Sud de la France). Partie 2 : distribution selon la taille des particules	275
CHAPITRE IV : SYNTHESE	309
1) Contexte	311
2) Développement analytique	312
3) Campagnes de prélèvements	315
a) Le programme de recherche POLLution des Vallées Alpines (POVA)	315
b) Campagne de terrain dans la région de Marseille	316
4) Artéfacts de prélèvement des HAP et de leurs dérivés	316
5) Concentrations des OHAP et NHAP	323
6) Risque cancérigène	325
7) Sources primaires/formation en phase gazeuse des NHAP	328
8) Etude des sources des NHAP et OHAP	332
9) Partition gaz/particule des HAP, OHAP et NHAP	333
10) Distribution des HAP, OHAP et NHAP selon la taille des particules	336
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	347
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	353
ANNEXES	375

**HYDROCARBURES AROMATIQUES
POLYCYCLIQUES ET LEURS DERIVES NITRES
ET OXYGENES DANS L’AIR AMBIANT :
CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET
ORIGINE**

**POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS
AND THEIR NITRATED AND OXYGENATED
DERIVATIVES IN AMBIENT AIR:
PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION
AND ORIGIN**

INTRODUCTION

Parmi les trois grands biotopes terrestres, l'atmosphère constitue un milieu très complexe. Ce réservoir de gaz et de matière solide et liquide, sous forme de particules, est situé à l'interface entre l'espace et la surface du globe. L'atmosphère est un élément essentiel de notre écosystème et joue un rôle absolument crucial pour la vie sur Terre : régulation de la température de la surface, effet de serre, filtration du rayonnement ultraviolet du soleil, formation des précipitations... Pourtant, la qualité de l'atmosphère s'est considérablement dégradée en raison de l'accroissement exponentiel de l'urbanisation et de l'industrialisation simultanément avec le développement de notre société de consommation et de la mondialisation. L'existence des nuisances atmosphériques n'est pourtant pas récente. En effet, à partir du XIII^{ème} siècle, le charbon remplace progressivement le bois pour le chauffage domestique et les activités industrielles. A Londres, ce changement entraîne une dégradation de la qualité de l'air, décrite au XVII^{ème} siècle par John Evelyn, dans son traité *Fumifugium* (Evelyn, 1661) : “Une fumée qui noircit les bâtiments, souille les vêtements, contamine l'eau, stagne dans la ville”. De nos jours, la problématique de la pollution atmosphérique et le débat sur le changement climatique global sont de plus en plus au cœur de l'actualité notamment lors d'épisodes climatiques exceptionnels (canicule, sécheresse, inondations, cyclones...). Ainsi, on assiste depuis ces dernières années à une prise de conscience de la population et des pouvoirs publics de la gravité de la situation. L'idée même circule de créer un poste de “Vice-premier ministre de l'environnement” qui pourrait enfin réconcilier enjeux économiques et enjeux écologiques. La prise de conscience serait-elle alors réelle ?! Elle est, du moins en apparence, car depuis le 30 Novembre 2005, jour d'entrée en action au niveau mondial du protocole de Kyoto, le mois de Juillet 2006 a été caniculaire et l'explosion du nombre d'appareils de climatisation vendus en France rejette bien loin l'idée d'une prise de conscience collective unanime. Un long chemin reste donc à parcourir...

Afin de prendre des mesures adaptées et pour mieux contrôler et limiter les niveaux de la pollution atmosphérique, il faut pouvoir comprendre et expliquer l'ensemble des processus entrant en jeu dans le système atmosphérique. Lorsque des espèces chimiques sont introduites dans l'atmosphère, de façon naturelle ou anthropique, la question de leur devenir et de leur impact, à l'échelle globale et locale, est essentielle. C'est le rôle de la physico-chimie atmosphérique.

Au niveau local, des études épidémiologiques menées dans six villes américaines ont pu démontrer qu'il existait une corrélation positive entre la concentration des particules dans l'air ambiant et la mortalité journalière (Dockery et al., 1992, Dockery et al., 1993). Le nombre de dysfonctionnements respiratoires journaliers (souffle court, asthme...) et la mortalité due à des maladies respiratoires et cardio-vasculaires ont directement été associés aux niveaux de particules élevés dans l'air ambiant. Ces conclusions ont été extrapolées et suggèrent qu'aux Etats-Unis, approximativement 50 000 décès par an sont dus à la pollution particulaire. En 1995, une ré-analyse des données a abouti aux mêmes conclusions que les auteurs originaux (Samet et al., 1995).

Des études épidémiologiques portant sur des personnes confrontées à des forts niveaux de particules générées par des combustions ont aussi permis de mettre en évidence les liens existant entre la pollution particulaire et la santé humaine. Ainsi, en Chine les taux élevés de cancers du poumon observés chez les femmes vivant en zone rurale ont été attribués aux émissions particulières provenant de leur cuisinière au charbon (Mumford et al., 1987). Les données issues d'études portant sur des travailleurs directement exposés aux émissions des véhicules diesel (garagistes) suggèrent également une association entre ces expositions et le cancer du poumon (Cohen and Higgins, 1995). L'activité cancérigène des émissions diesel a pu être démontrée chez les rats. Cependant, lors cette même étude, les rats uniquement exposés à des particules de carbone élémentaire, similaires à la suie provenant des véhicules diesel mais exemptes de tout composés organiques, ont aussi développé des cancers (Busby Jr and Newberne, 1995). Le mécanisme par lequel les particules induisent un effet sur la santé est encore aujourd'hui discuté. Une première hypothèse suggère que ce sont les particules elles mêmes qui sont les plus nocives. Une seconde hypothèse met en cause la phase organique associée aux particules susceptible d'être désorbée une fois dans l'organisme. Cette seconde hypothèse constitue une des motivations du travail présenté ici, qui va permettre d'examiner l'association des composés organiques toxiques aux particules atmosphériques.

La phase organique associée aux particules atmosphériques contient entre autres, des alcanes, des acides carboxyliques, des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)... Plusieurs études sur la toxicité des particules dans l'air ambiant ont montré que la fraction polaire de la phase organique [qui contient les HAP nitrés (NHAP) et oxygénés (OHAP)] associée aux particules est bien plus toxique que la fraction aromatique contenant les HAP classiques. En effet, certains nitro-HAP et HAP oxygénés ont été identifiés comme des mutagènes directs (Durant et al., 1996, Durant et al., 1998, Enya et al., 1997, Hannigan et al., 1998, Lewtas et al., 1990, Schuetzle, 1983) ce qui les rend plus toxiques que les HAP qui sont mutagènes par activation enzymatique. Néanmoins, ces études sont surtout centrées sur les particules diesel et ne permettent pas d'extrapoler à d'autres types de particules présentes dans l'air ambiant. De plus, très peu d'études renseignent sur les niveaux de concentration rencontrés dans l'atmosphère de ces mutagènes directs.

Ainsi, l'objectif général de ce travail de recherche est de caractériser chimiquement les NHAP et OHAP dans l'air ambiant et ceci dans différents milieux : trafic, urbain, rural, péri-urbain, altitude. La répartition entre la phase gazeuse et particulaire de ces composés, leur répartition en fonction de la taille des particules mais aussi leur origine (primaire et/ou secondaire) ont été étudiées. Le travail a été mené en collaboration avec le Laboratoire de Physico et Toxicologie des systèmes naturels (LPTC) et le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM) de l'Université de Bordeaux 1, notamment en ce qui concerne la réactivité des HAP. En effet, ces deux laboratoires étudient, en chambre de simulation, la réactivité des HAP en présence d'oxydant(s) (NO_2 , O_3 , $\text{OH}\dots$) (Esteve, 2002, Perraudin, 2004). Les composés identifiés en chambre de simulation ont donc été comparés à ceux quantifiés en atmosphère réelle.

Le premier chapitre de ce document (synthèse bibliographique) expose dans une première partie, la problématique générale de ce travail à savoir l'étude de l'aérosol troposphérique (origine, composition, mécanismes de formation, impact global et local). La deuxième partie de ce chapitre fait une synthèse des connaissances actuelles sur les HAP et leurs dérivés nitrés et oxygénés (caractéristiques, impacts toxicologiques, sources, concentrations atmosphériques, réactivité...).

Le deuxième chapitre (matériel et méthodes) présente les méthodes de prélèvements (phase gazeuse et particulaire), de traitements et d'analyses des échantillons collectés au cours de ce travail. Le protocole analytique mis au point pour la détermination des concentrations atmosphériques des NHAP et OHAP est présenté sous la forme d'un article publié dans *Journal of Chromatography A* (article n°1). Ce chapitre présente aussi les différentes campagnes de prélèvements relatives à la collecte des échantillons : campagnes de terrain réalisées au sein du programme de recherche POLLution des Vallées Alpines (POVA) et dans la région de Marseille.

Le troisième chapitre est essentiellement consacré à la présentation des résultats et à leur discussion sous forme d'articles scientifiques. Le premier article (article n°2) présente le programme de recherche POVA. Les deuxième et troisième articles portent sur les problèmes d'artéfacts de mesure des HAP et de leurs dérivés liés aux méthodes de prélèvements employées. Ainsi, nous avons apporté notre contribution, avec le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME, Université de Savoie), à une étude menée par le Laboratoire Chimie et Environnement (LCE, Université de Provence) et notamment par Mathieu Goriaux (Goriaux, 2006), sur la comparaison entre les systèmes de prélèvements conventionnels des HAP et un système muni d'un tube dénudeur en amont du filtre de collecte des particules (article n°3). Dans cette même thématique, le troisième article (article n°4) propose des précautions à prendre afin de s'affranchir au mieux des artéfacts de prélèvements des HAP et de leurs dérivés. Les quatrième et cinquième articles (articles n°5 et 6) présentent les résultats sur les concentrations, l'étude des sources primaires et/ou secondaires, la partition gaz/particule et la distribution selon la taille des particules des NHAP et OHAP obtenus lors des campagnes de terrain du programme POVA. Les sixième et septième articles (article 7 et 8) présentent les résultats sur les concentrations, l'étude des sources et la distribution selon la taille des particules des HAP, NHAP et OHAP obtenus lors de la campagne de prélèvements réalisée dans la région de Marseille.

La quatrième partie de ce manuscrit est consacrée à la synthèse des résultats présentés dans les articles.

Pour finir, le dernier chapitre reprend les résultats principaux obtenus lors de ce travail de recherche et propose des études complémentaires qui viendront soutenir et/ou infirmer les conclusions de cette étude.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

A. L'aérosol troposphérique

L'atmosphère dans laquelle nous évoluons est avant tout un mélange gazeux mais est aussi le réceptacle d'une énorme quantité de matières solides dont le flux d'émission annuel est estimé entre 2000 et 10000 mégatonnes (Seinfeld and Pandis, 1998). Ces matières solides se trouvent dans l'atmosphère sous forme de fines particules appelées communément aérosols.

1) Origine

Les particules atmosphériques ont deux origines principales : naturelle et anthropique (tableau I.1). Les sources naturelles sont constituées par l'érosion éolienne des sols (source terrigène), les sels marins, les poussières issues des éruptions volcaniques et la mise en suspension de particules biogéniques (débris de plantes, pollens ...). Les sources anthropiques sont liées principalement aux combustions des dérivés de pétrole et de biomasse. Ces particules sont très fines et majoritairement constituées de carbone. L'activité humaine génère également d'autres particules plus grossières qui ne sont pas formées par combustion. Elles peuvent donc être issues des activités de certaines industries (cimenteries, plâtreries...), des activités urbaines de construction mais aussi, par exemple, de l'usure des pneus.

Tableau I.1 : Natures et intensités des différentes sources d'aérosols troposphériques (Andreae, 1995).

Type d'aérosol	Sources	Emission (Tg.an ⁻¹)	Type d'aérosol	Sources	Emission (Tg.an ⁻¹)
Naturel	<u>Primaires</u>		Anthropique	<u>Primaires</u>	
	Poussières minérales	1000 - 3000		Poussières industrielles	40 - 130
	Sel de mer	1000 - 10000		Suie (carbone élémentaire)	10 - 30
	Poussières volcaniques	4 - 10000			
	Résidus biologiques	26 - 80		<u>Secondaires</u>	
	<u>Secondaires</u>			Sulfates	120 - 180
	Sulfates (gaz biogéniques)	60 - 110		(à partir de SO ₂)	
	Sulfates (SO ₂ volcanique)	10 - 30		Feux de biomasse	50 - 190
	COV biogénique	40 - 200		Nitrates (à partir de NO _x)	20 - 50
	Nitrates (à partir de NO _x)	10 - 40		COV anthropiques	5 - 25
Total naturel		2150 - 23460	Total anthropique		245 - 605
Total naturel + anthropique			2395 - 24605 Tg.an⁻¹		

2) Mécanismes de formation et taille de l'aérosol atmosphérique

Les aérosols sont générés par une combinaison de processus physiques, chimiques et biologiques dans l'atmosphère et à la surface de la Terre (végétation, océan, sols, activités anthropiques). On peut distinguer parmi ces processus trois classes (figure I.1) :

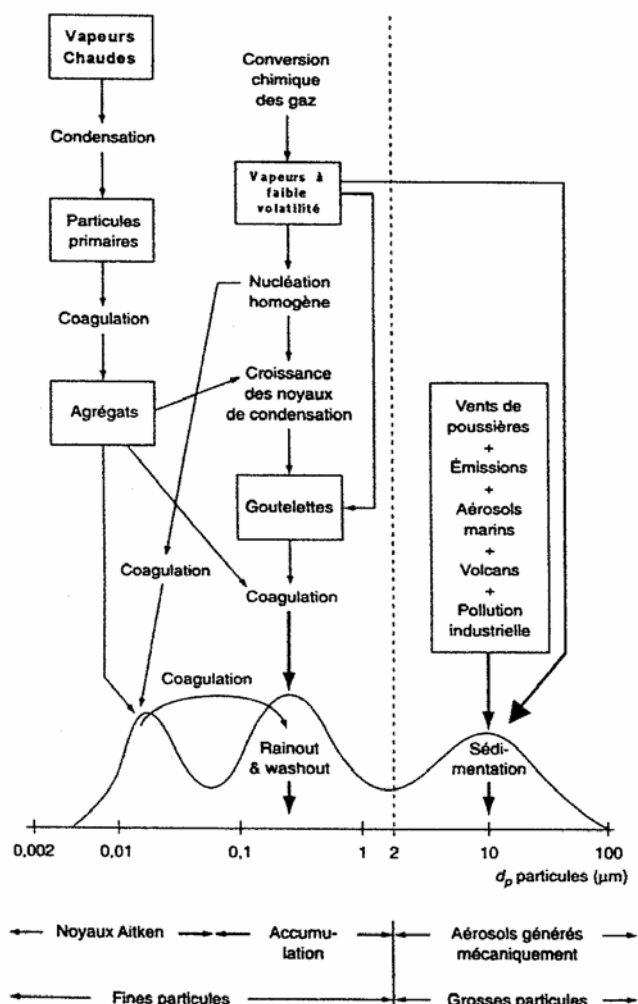


Figure I.1 : Schématisation des sources et modes de formation des aérosols atmosphériques selon leur taille (adapté d'après Renoux and Boulaud, 1998).

- la première classe de particules correspond aux particules ultrafines dites de nucléation. Elles ont un diamètre inférieur à 0,08 μm et sont connues sous le nom de noyaux d'Aitken. Elles sont formées par condensation d'espèces gazeuses de faible pression de vapeur saturante, notamment dans les processus de combustion à très hautes températures lors du refroidissement (conversion gaz-particule).

- la deuxième catégorie de particules correspond aux particules fines dites d'accumulation. Leur taille est comprise entre 0,08 μm et 2 μm . Elles sont issues d'une conversion gaz-particule. En effet, des vapeurs condensables présentes dans l'atmosphère peuvent donner des particules par nucléation homogène ou s'accréter aux particules existantes et augmenter leur taille (aérosols secondaires). Elles peuvent aussi se former par coagulation des noyaux d'Aitken entre eux ou avec d'autres particules appartenant au mode d'accumulation.

- la troisième catégorie concerne les particules émises directement à partir de matériaux liquides ou solides (particules primaires). Les émissions de particules minérales à partir de la croûte terrestre, les émissions de sels marins à la surface des océans et les émissions biogéniques sont caractéristiques de ce troisième type. Le mécanisme de formation de telles particules nécessite deux étapes, une première qui divise le matériau brut en fractions plus petites (par des processus physiques, chimiques ou biologiques) et une deuxième étape qui injecte les particules dans l'atmosphère (par voie mécanique). Ces particules sont dites des grosses particules, elles ont un diamètre supérieur à 2 μm .

Les particules sont éliminées du système atmosphérique principalement par deux mécanismes :

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

Le temps de résidence des particules dans la troposphère est relativement faible et varie entre quelques minutes à quelques semaines (Seinfeld and Pandis, 1998). Etant donné ces faibles temps de résidence et la distribution géographique non uniforme des sources de particules, l'aérosol troposphérique présente une variabilité considérable en concentration et en composition à la surface de la Terre. Sa composition est très complexe. L'aérosol est, en effet, constitué principalement de sulfate, d'ammonium, de nitrate, de chlorure, de certains métaux, d'éléments d'origine crustale, d'eau et de matériaux carbonés. La fraction carbonée est composée de carbone élémentaire (EC) et de carbone organique (OC) lui-même constitué de plusieurs centaines de composés.

3) Impact global des aérosols

Le rôle des aérosols dans la problématique générale du changement climatique est désormais reconnu (IPCC, 2001). Toutefois, de grandes incertitudes subsistent quant à leur impact réel et à la modélisation de leurs effets. Le niveau de compréhension des interactions climat/particules est encore très faible (figure I.2). Néanmoins, les aérosols affectent significativement le bilan radiatif de la Terre par deux effets :

- les particules diffusent et absorbent les radiations lumineuses (effet direct). Les aérosols qui ont principalement une taille inférieure à 4 μm vont diffuser des radiations de longueur d'onde voisine de leur taille. Les longueurs d'ondes des radiations du spectre solaire (flux incident) sont inférieures à 4 μm tandis que celles des radiations thermiques (réémises par la surface terrestre) sont comprises entre 4 et 20 μm . Ainsi, les phénomènes de diffusion par les aérosols atmosphériques auront lieu préférentiellement dans le spectre solaire ce qui engendre une diminution du flux incident et donc un forçage climatique négatif (refroidissement).

L'importance de ce forçage négatif est directement liée au nombre de particules. Au contraire, les phénomènes d'absorption engendrent un réchauffement de l'air environnant et donc un forçage positif. Ils sont particulièrement marqués pour le *black carbon* (EC) mais dépendent de son degré de mélange avec les autres constituants (composés organiques fonctionnalisés, sulfates, eau...) (Penner et al., 2001). L'absorbance des particules est intimement liée à leur sources et donc à leur origine et aux processus de transformations (dégradations chimiques, coagulation...) intervenant au cours de leur transport.

- le deuxième effet des aérosols sur le bilan radiatif de la Terre consiste en une modification de la microphysique et probablement de la durée de vie et de la quantité des nuages (effets indirects). Cet effet engendre une modification de l'albédo planétaire et donc du flux lumineux incident à la surface terrestre (Penner et al., 2001). L'impact de cet effet sur le bilan radiatif global est considéré comme négatif (figure I.2).

En conclusion, l'impact des aérosols sur le bilan radiatif terrestre (effets directs et indirects) est globalement négatif et tend à s'opposer au forçage radiatif positif engendré par les gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O , hydrocarbures) (figure I.2). Néanmoins, même s'il était établi que le refroidissement engendré par les aérosols était du même ordre de grandeur que le réchauffement dû aux gaz à effets de serre, l'hétérogénéité spatiale des concentrations, des tailles, et des compositions des aérosols, associée à leur faible temps de résidence, empêcherait de considérer que leur impact pourrait compenser effectivement le réchauffement induit par les gaz.

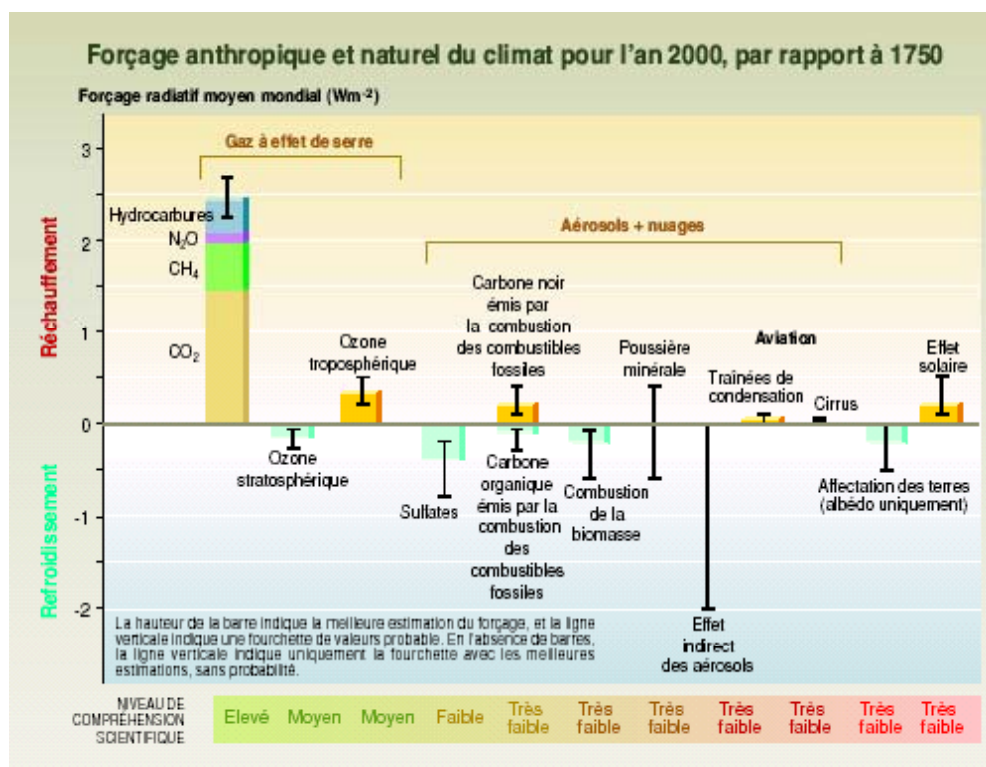


Figure I.2 : Forçage radiatif global moyen du système climatique, en W.m^{-2} (IPCC, 2001).

4) Impact local des aérosols

La toxicité des particules atmosphériques est, depuis une dizaine d'années, largement établie. Plusieurs études épidémiologiques ont confirmé et affiné les relations existantes entre les maladies respiratoires et les concentrations totales en particules (Abbey et al., 1999), les émissions particulières des diesels (Salvi et al., 1999) ou le nombre de particules appartenant au mode fin de l'aérosol (Peters et al., 1997).

La toxicité des particules dépend de plusieurs paramètres dont les principaux sont leur taille et leur composition. Par ailleurs, les probabilités d'inhalation, d'expiration ainsi que les sites de dépôt de ces particules sont guidés par divers facteurs liés aux mécanismes respiratoires (fréquence respiratoire, respiration buccale ou nasale...) mais également par les propriétés physiques des particules. Ainsi, la zone de dépôt dans les voies respiratoires dépend essentiellement de la taille des particules inhalées. Plus leur diamètre est petit, plus elles pénètrent profondément dans l'appareil respiratoire (figure I.3.a et b).

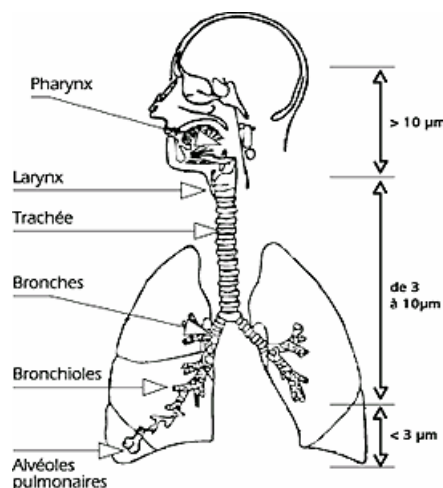


Figure I.3.a : Appareil respiratoire et pénétration des particules, d'après l'APPA (Dechenaux et al., 1998).

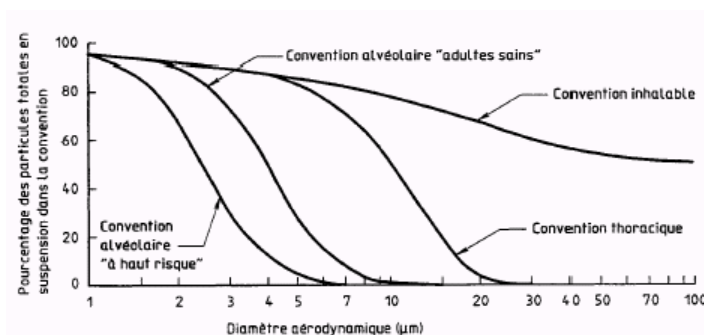


Figure I.3.b : Conventions inhalable, thoracique et alvéolaire en pourcentages de particules totales en suspension dans l'air (d'après la norme AFNOR X43-100, 1996).

Les particules dont la taille est supérieure à 10 µm sont filtrées par le système ciliaire du nez et de l'arbre respiratoire. Toutefois, elles peuvent être absorbées par voie digestive et avoir des effets extra-pulmonaires (Dechenaux et al., 1998).

Les particules dont le diamètre est compris entre 2,5 et 10 µm, que l'on qualifie de fraction thoracique, sont piégées efficacement en amont des poumons. Elles peuvent se déposer au niveau de l'arbre respiratoire trachéo-bronchique. Elles ont un effet localisé sur les voies respiratoires supérieures (larynx, trachée, bronches...) et sont généralement évacuées par des mécanismes naturels comme la toux ou la déglutition.

Les particules les plus fines ($D_p < 2,5 \mu\text{m}$) représentent le risque le plus important pour la santé car elles pénètrent plus profondément dans le système respiratoire et s'accumulent au niveau des poumons (Berico et al., 1997, Pope et al., 1995). En effet, elles franchissent les voies de respiration hautes (nez et pharynx) et peuvent atteindre les bronchioles et les alvéoles pulmonaires. On parle de fraction alvéolaire de l'aérosol atmosphérique. Elles peuvent également, pour les plus fines d'entre elles, passer la barrière sanguine et induire des effets sur les cellules de certains organes tels que les reins, le foie ou le cerveau.

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

La fraction alvéolaire est d'autant plus toxique qu'elle contient une plus grande proportion de matières organiques que les grosses particules. De très nombreuses études ont mis en évidence la présence et la complexité de la phase organique associée aux particules atmosphériques qui contient entre autres : des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), nitro-HAP, oxy-HAP (Allen et al., 1996, Allen et al., 1997, Cecinato et al., 1999, Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1997), des pesticides (Park et al., 2001), des métaux (Allen et al., 2001), des dioxines (Pennise and Kamens, 1996)...

Egalement, bien que les phénomènes des pluies acides soient principalement liés aux acides sulfuriques et nitriques dans les milieux affectés par les émissions anthropiques, les composés organiques (acides organiques tels que l'acide acétique et formique) présents sur les particules peuvent participer à l'acidification des pluies et plus particulièrement dans les zones reculées (Jacobson et al., 2000).

5) L'aérosol carboné

L'aérosol carboné est défini comme étant l'ensemble des particules contenant une forte proportion de carbone dans leur composition chimique. Le flux annuel de ces particules carbonées est de l'ordre de 12 à 24 millions de tonnes (Chungtai et al., 1999). Elles sont principalement issues des processus de combustion d'origine anthropique et sont donc extrêmement localisées et concentrées sur les zones urbaines et péri-urbaines. De plus, elles appartiennent essentiellement à la partie la plus nocive de la fraction respirable de l'aérosol, avec une taille généralement inférieure au micron. Par conséquent, elles peuvent constituer localement un risque toxicologique et sanitaire important.

L'aérosol carboné est constitué de deux fractions distinctes : le carbone élémentaire (EC) et le carbone organique (OC).

a) Le carbone élémentaire (EC)

i. *Définition*

Le carbone élémentaire, appelé également *black carbon* ou encore carbone réfractaire en raison de sa résistance aux hautes températures, est quasi exclusivement composé d'atomes de carbone non fonctionnalisés et hautement polymérisés. Sa structure s'apparente à du graphite impur. Il est donc constitué de plusieurs dizaines de sphérules de diamètre compris entre 20 et 50 nm. Chaque sphérule est elle même constituée de nombreux cristallites formés de couches de carbone possédant la structure hexagonale plan du graphite (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1986). L'EC est émis directement dans l'atmosphère au cours des processus de combustion (combustion de fuel fossile et de biomasse) et est inerte chimiquement.

Il est souvent apparenté aux suies émises notamment lors des combustions des dérivés du pétrole. Cependant, ces suies ne sont pas uniquement composées de carbone élémentaire. En effet, elles contiennent également une part significative de matière organique fonctionnalisée (OC) adsorbée lors du refroidissement des produits de combustion [environ 10% d'atomes d'hydrogène et des traces d'autres éléments comme de l'oxygène ou de l'azote renfermés dans la structure graphitique du noyau carboné (Seinfeld and Pandis, 1998)]. Il est donc difficile de dissocier complètement le carbone élémentaire du carbone organique (OC) même conceptuellement.

ii. *Sources et émissions globales*

Les estimations des émissions globales de EC sont de l'ordre de 10 à 12 millions de tonnes par an. Elles se répartissent de manière sensiblement égale entre les combustions de combustibles fossiles ($6,6 \text{ Tg.an}^{-1}$) et la combustion de biomasse ($5,6 \text{ Tg.an}^{-1}$) (Lioussé et al., 1996). La répartition des émissions n'est pas uniforme à la surface de la planète. En effet, les émissions sont concentrées sur des zones géographiques réduites. Ce sont des zones, soit densément peuplées (Inde, Chine, Amérique du Nord, Europe), soit caractérisées par des combustions de biomasse importantes (Afrique sub-saharienne et Amérique de Sud). Les feux de savane et de la forêt tropicale constituent une source très importante d'EC avec un flux moyen annuel estimé entre 2,2 et 4,1 Tg (Lioussé et al., 1996, Yamasoe et al., 2000).

Au niveau urbain, la source véhiculaire est prépondérante (Miguel et al., 1998). Les facteurs d'émission sont très variables et dépendent de plusieurs paramètres tels que le type de carburant utilisé, le type de véhicules (légers ou poids lourd), les caractéristiques du moteur (puissance, cylindrée...) et les caractéristiques de son utilisation (départ à froid, altitude, pente...).

Les véhicules diesel sont fortement émetteurs des suies, ils rejettent globalement de 15 à 150 fois plus de carbone élémentaire que les véhicules essence (Rogge et al., 1993d, Schauer et al., 1999b, 2002a). Il est également intéressant de noter que l'utilisation d'un pot catalytique fait baisser les émissions des suies d'un facteur voisin de 10 (Schauer et al., 2002a). La distribution granulométrique de l'EC associée aux émissions véhiculaires, présente un caractère unimodal très marqué et centré sur les particules de 0.1 μm de diamètre (Venkataraman et al., 1994, Venkataraman and Friedlander, 1994).

La combustion du bois est également une source importante de carbone élémentaire. Les facteurs d'émission sont de l'ordre de ceux observés pour les véhicules diesel (de 60 à 1660 mg.kg^{-1}). Ces facteurs d'émissions sont aussi très variables et dépendent de la nature de la combustion (feu avec ou sans flammes), du type de bois (tendre ou dur), de la présence de feuillage ou non, du degré d'humidité du bois et aussi du type d'appareil utilisé (insert, foyer fermé à marche continue ou intermittente, poêle...) (Collet, 2002, Liousse et al., 1996, Oros and Simoneit, 2001a, Oros and Simoneit, 2001b, Yamasoe et al., 2000).

iii. *Concentrations atmosphériques d'EC*

Les concentrations atmosphériques d'EC sont comprises entre 0,005 et 40 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Les plus faibles concentrations (de l'ordre de quelques ng.m^{-3}) sont rencontrées dans les zones éloignées de toute source comme l'Arctique et l'Antarctique (Heintzenberg, 1989). Les plus élevées (40 $\mu\text{g.m}^{-3}$) sont présentes dans les mégaloïles densément peuplées comme Taiwan ou Santiago du Chili (Chen et al., 1997, Didyk et al., 2000). Ces niveaux sont toutefois exceptionnels. Les concentrations moyennes observées dans les zones urbaines sont plutôt comprises entre 1 et 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Pour les métropoles européennes, les niveaux de concentration sont sensiblement moins élevés (entre 1 et 5 $\mu\text{g.m}^{-3}$) (Didyk et al., 2000, Höller et al., 2002, Kendall et al., 2001, Rogge et al., 1993e, Venkataraman and Friedlander, 1994). Il existe une importante variabilité spatiale des concentrations d'EC. En effet, les concentrations sont beaucoup plus élevées au voisinage des grands axes de circulation (d'un facteur 4) par rapport aux sites de fond urbains.

Les zones rurales présentent des niveaux de concentration inférieurs au $\mu\text{g.m}^{-3}$. Il existe donc une étroite relation entre la proximité des sources de pollution et les concentrations d'EC (Marchand, 2003).

b) Le carbone organique (OC)

i. *Définition*

Le carbone organique peut être défini comme la fraction de l'aérosol regroupant tous les composés organiques fonctionnalisés. Sa définition précise est de type opérationnelle et dépend de la méthode analytique employée pour sa détermination.

En effet, la mesure globale de OC (exprimée en équivalent méthane) représente la quantité de carbone associée aux composés organiques particulaires et donc, ne prend pas en compte les autres atomes constitutifs des molécules organiques (O, N, halogènes...). Pour estimer correctement la masse des composés organiques collectés, un facteur correctif (compris entre 1,2 et 1,8) est appliqué (Seinfeld and Pandis, 1998). Les mesures de OC ainsi corrigées sont appelées Organic Matter (OM).

Les composés organiques particulaires sont, soit émis directement dans l'atmosphère (OC primaire), soit formés par condensation ou nucléation des produits de dégradation photochimique issus des composés organiques volatils (COV) (OC secondaire). L'OC est donc constitué d'une multitude de composés organiques différents.

ii. *Concentrations atmosphériques d'OC*

Les concentrations atmosphériques d'OC sont comprises entre quelques centaines de ng.m^{-3} , pour les régions les plus reculées et quelques dizaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$, en zone urbaine (Heintzenberg, 1989). Les concentrations rencontrées au sein des villes sont comprises entre 3 et $35 \mu\text{g.m}^{-3}$. Les concentrations en milieu rural sont bien plus faibles (entre 2 et $6 \mu\text{g.m}^{-3}$).

iii. *Sources primaires d'OC*

Les sources primaires de OC sont extrêmement nombreuses. En effet, plusieurs auteurs (Rogge et al., 1996, Schauer et al., 1996) ont dénombré plus d'une quarantaine de sources différentes en milieu urbain (Los Angeles). On peut toutefois faire un exposé sommaire de ces principales sources en distinguant les sources anthropiques et naturelles.

➤ **Emissions anthropiques**

Les émissions véhiculaires directes (combustion des carburants) constituent l'une des principales sources et représentent 20% des émissions de OC. Les véhicules diesel ont des facteurs d'émission d'un ordre de grandeur supérieur à ceux des véhicules essence catalysés. Les véhicules essence non catalysés (aujourd'hui, pratiquement absents du parc automobile) ont des facteurs d'émissions 150 fois plus importants que les véhicules catalysés (Rogge et al., 1993d, Schauer et al., 1999b, 2002a).

Le trafic véhiculaire est également responsable d'émissions indirectes par la mise en suspension de débris de pneus, de poussières de bitume et de plaquettes de frein. Ces émissions sont potentiellement très importantes et leur contribution est estimée à près de 20% (Rogge et al., 1996, Schauer et al., 1996).

Une troisième source importante de OC est liée à la préparation de la nourriture et principalement lors de la cuisson des viandes (barbecue) et de l'usage de fritures. Elle représente environ 21% des émissions totales de OC en milieu urbain (Schauer et al., 1999a, 2002b).

Les combustions de bois sont aussi fortement émettrices de particules organiques (contribution estimée à 21%). Les taux d'émissions sont variables et dépendent du type de combustible, de la nature de la combustion et du taux d'humidité (Oros and Simoneit, 2001a, Oros and Simoneit, 2001b, Rogge et al., 1996, Schauer et al., 1996). Néanmoins, au niveau planétaire, les combustions de biomasse (écobuage, feux de savanes et de la forêt tropicale) constituent une source d'OC deux fois plus importante que celle liée aux combustions de combustibles fossiles (Liousse et al., 1996). Les combustions de bois à usage domestique ne représentent alors, que moins de 20% de l'OC émis par les combustions de biomasse.

La combustion de charbon présente également de forts taux d'émissions de OC, mais sa très faible utilisation dans les villes des pays occidentaux ne fait pas de ce type d'émission une source prédominante. Par exemple, sa contribution a été estimée à moins de 0.2% dans une ville comme Los Angeles (Rogge et al., 1996, Schauer et al., 1996).

Les autres sources anthropiques potentiellement importantes sont les industries (industrie du pétrole, chimique, métallurgique...), la combustion du tabac et la combustion du gaz naturel.

➤ **Emissions naturelles**

La source naturelle primaire d'OC est liée à l'activité végétale avec l'émission de cires par respiration ou par abrasion mécanique du vent sur les feuilles (Rogge et al., 1993c, Rogge et al., 1996). Ces cires sont abondantes dans les végétaux terrestres et sont caractérisées par des microcristaux ou tubes creux de dimension micronique ou submicronique. Elles jouent un rôle physiologique prépondérant dans la rétention d'eau. L'importance des cires végétales a été aussi montrée dans les processus de formation de l'OC dans les combustions de biomasse (Abas et al., 1995, Oros and Simoneit, 2001a, Oros and Simoneit, 2001b).

Un second processus d'émission naturelle est constitué par la suspension de débris végétaux (morts ou vivants), de pollens, et de spores (Rogge et al., 1993c). L'activité bactérienne et phytoplanctonique joue aussi un rôle dans les émissions de OC dans l'atmosphère mais essentiellement pour les sites à influence maritime (Simo et al., 1991).

iv. *Composition de l'OC à l'émission*

L'OC primaire est formé d'une matrice très complexe. Plusieurs centaines de composés organiques ont pu être identifiés représentant globalement entre 10 et 80% en masse de l'OC émis selon les sources. Les connaissances sur la composition de l'OC à l'émission se sont considérablement accrues ces 15 dernières années et sont dues aux travaux menés par : Hildemann et al., 1991a, Hildemann et al., 1991b, Oros and Simoneit, 2001a, Oros and Simoneit, 2001b, Rogge et al., 1991, 1993a, 1993b, 1993c, 1993d, 1994, 1997a, 1997b, 1998, Schauer et al., 1999a, 1999b, 2001, 2002a, 2002b. Toutefois, un important effort de caractérisation et de compréhension reste à fournir.

Plusieurs familles de composés sont associées à l'OC :

➤ **Les alcanes** (linéaires ou cycliques) : les alcanes linéaires (n-alcanes) font partie des composés les plus étudiés. Ils ont une chaîne carbonée comprise entre 10 et 41 atomes de carbone (C_{10} à C_{41}). Ils sont émis par toutes les sources qu'elles soient naturelles ou anthropiques. Les n-alcanes les plus abondants dans les cires végétales ont des chaînes carbonées $>C_{20}$ et sont dominés par C_{27} , C_{29} , C_{31} et C_{33} (Cecinato et al., 1999, Rogge et al., 1993a). Ils présentent une prédominance marquée d'alcanes à nombre de carbone impair. En revanche, les alcanes identifiés dans le pétrole brut ne présentent aucune prédominance de parité de carbone ce qui indique une perte de cette propriété au cours du processus de catagénèse (formation du pétrole). De plus, les alcanes majoritaires (compris entre C_{22} et C_{25}) dans le pétrole ont des chaînes carbonées plus courtes. Ainsi, les n-alcanes émis lors de combustions incomplètes des dérivés du pétrole sont compris entre C_{16} et C_{27} et ne présentent aucune parité (Rogge et al., 1993d, Schauer et al., 1999b, 2002a). Les travaux de Leoz-Garziandia (Leoz-Garziandia, 1998), portant sur l'analyse des alcanes émis en phase particulaire à l'échappement d'un moteur diesel couplé à un banc de dilution, ont mis en évidence la présence d'alcanes de C_{14} à C_{30} . Les concentrations des isomères majoritaires peuvent atteindre $30 \mu\text{g.m}^{-3}$ (alcanes de C_{19} à C_{22}).

➤ **Les acides carboxyliques** : ils représentent la famille de composés la plus fortement émise. Ils regroupent les acides linéaires saturés (C_6 - C_{32}) et mono ou poly-insaturés (C_{16} et C_{18}) ainsi que des diacides linéaires (C_9 - C_{22}). Ils sont issus de tout type de sources. Les contributions des acides carboxyliques sont dominées par les acides linéaires saturés et insaturés. Elles sont très importantes dans les émissions de friture et de cuisson de viandes (respectivement 80 et 50% de la masse totale des composés émis et identifiés), (Schauer et al., 1999a, 2002b). Pour les émissions de type véhiculaires elles sont comprises entre 20 et 50% (Rogge et al., 1993d, Schauer et al., 1999b, 2002a). Dans les cires végétales, elles représentent 20 à 30% de la masse totale des composés émis (Rogge et al., 1993a). Lors de la combustion de biomasse, leur part est beaucoup moins importante (de 1 à 15%) (Rogge et al., 1998, Schauer et al., 2001).

Au sein de cette famille, les acides linéaires saturés (acides n-alcanoïdes) sont les mieux documentés. Dans les cires végétales, ils ont une chaîne carbonée comprise entre C_8 et C_{32} (C_{max} : 16, 26, 28, 30, 32) et ont une prédominance pour les composés à chaînes carbonées paires (Rogge et al., 1993a). Les émissions de combustion de biomasse sont dominées par les composés ayant des chaînes carbonées comportant 16 atomes de carbone (Oros and Simoneit, 2001a, Oros and Simoneit, 2001b, Rogge et al., 1998, Schauer et al., 2001). Les acides n-alcanoïques identifiés dans les émissions liées à la combustion des dérivés du pétrole ont des chaînes carbonées plus courtes et sont dominées par les acides en C_9 , C_{11} , C_{16} et C_{18} (Rogge et al., 1993d, Schauer et al., 1999b, 2002a). Les émissions liées aux activités culinaires sont dominées par les acides en C_{16} et C_{18} (Schauer et al., 1999a, 2002b).

- **Les alcools et aldéhydes** (linéaires) : ils sont synthétisés enzymatiquement par les plantes à partir d'acides n-alcanoïques (Rogge et al., 1993a). Les n-alcools et n-aldéhydes ainsi formés constituent des composés abondants dans les cires végétales et représentent 50% de la masse des composés identifiés. Leurs squelettes comportent quasi exclusivement un nombre de carbones pair compris entre 25 et 32. Les aldéhydes et alcools observés dans les combustions de biomasse présentent des signatures identiques (Oros and Simoneit, 2001a, Oros and Simoneit, 2001b). La présence d'aldéhydes linéaires saturés (C₇-C₁₅) et insaturés (C₁₀-C₁₁) a été mise en évidence dans les émissions liées à la cuisson de la viande (Schauer et al., 1999a). Les émissions véhiculaires sont caractérisées par la présence de benzaldéhydes poly-substitués (Schauer et al., 1999b).

- **Les cétones** : elles sont quasi exclusivement composées de cétones linéaires portant leur groupement fonctionnel en position 2 (type n-alcan-2-one). Elles ont généralement une chaîne carbonée comprise entre C₉ et C₃₃. Elles ont été mises en évidence dans les combustions de bois (Oros and Simoneit, 2001a, Oros and Simoneit, 2001b), de charbon (Oros and Simoneit, 2000) et lors de la cuisson de viande (Schauer et al., 1999a). Lors des combustions de bois, ces cétones ont une chaîne carbonée comprise entre C₁₆ et C₃₃ et préférentiellement impaire. Pour les combustions du charbon elles ont des chaînes carbonées comprises entre C₉ et C₃₃. Celles émises lors de la cuisson de la viande ont des chaînes carbonées plus courtes (C₁₀₋₁₇).

- **Les Hydrocarbures aromatiques Polycycliques (HAP)** : ils constituent la famille la mieux documentée. Ils sont émis par toutes les combustions et constituent d'excellents indicateurs de pollution et sont en voie de réglementation au même titre que les polluants classiques (O₃, NO, NO₂, NO_x, PM₁₀). Pour ces raisons, la partie B de ce chapitre leur est entièrement consacrée.

B. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

1) Caractéristiques générales et toxicité

Les HAP constituent une classe de composés organiques particulière et probablement la plus étudiée en raison de leur caractère cancérigène et mutagène. Ce sont des molécules relativement stables constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène organisés en cycles aromatiques accolés entre eux. Compte tenu de leur stabilité dans l'environnement et de leur toxicité, 16 d'entre eux (figure I.4) ont été déclarés comme polluants prioritaires par l'US-EPA (Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis) et par l'EEA (Agence de l'Environnement Européenne) (IARC, 1987). Les propriétés physico-chimiques et biologiques des principaux HAP sont présentées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques et biologiques des principaux HAP.

HAP	Abréviation	Classe IARC ^a	M (g.mol ⁻¹)	Solubilité/eau (mg.l ⁻¹)	Log K _{ow} ^b	Pvs (Pa) ^c	C _{aér} /C _{gaz} ^d
Naphtalène	NAP	3	128,19	31	3,37	10,4	-
Acénaphthène	ACE	-	154,21	3,8	3,90	3,0.10 ⁻¹	-
Acénaphthylène	AC	-	152,20	16,1	4,00	9,0.10 ⁻¹	-
Fluorène	FLUO	-	166,22	1,9	4,18	9,0.10 ⁻²	-
Phénanthrène	PHE	3	178,23	1,1	4,57	2,0.10 ⁻²	0,0031
Anthracène	ANT	3	178,23	0,045	4,54	1,0.10 ⁻³	0,0033
Fluoranthène	FLA	3	202,26	0,26	5,22	1,2.10 ⁻³	0,0036
Pyrène	PYR	3	202,26	0,132	5,18	6,0.10 ⁻⁴	0,056
Chrysène	CHR	3	228,29	0,002	5,75	5,7.10 ⁻⁷	1,3
Benz[a]anthracène	B[a]A	2A	228,29	0,014	6,04	2,8.10 ⁻⁵	1,2
Benzo[b]fluoranthène	B[b]F	2B	252,31	0,0015	5,80	-	16
Benzo[k]fluoranthène	B[k]F	2B	252,31	0,0008	6,00	5,2.10 ⁻⁸	17
Benzo[a]pyrène	B[a]P	2A	252,31	0,0038	6,04	7,0.10 ⁻⁷	27
Benzo[e]pyrène	B[e]P	-	252,31	0,004	-	7,4.10 ⁻⁷	-
Benzo[g,h,i]pérylène	B[ghi]P	3	276,34	0,00026	6,50	-	-
Indéno[1,2,3-c,d]pyrène	IND	2B	276,34	-	7,66	-	-
Dibenz[a,h]anthracène	D[a,h]A	2A	278,35	0,0006	6,75	3,7.10 ⁻¹⁰	-
Coronène	COR	3	300,36	0,00014	6,75	2,0.10 ⁻¹⁰	-

^a Classe IARC (International Association for Research on Cancer, www.iarc.fr)

Classe 1 : cancérigène pour l'homme,

Classe 2A : cancérigène probable pour l'homme,

Classe 2B : cancérigène possible pour l'homme,

Classe 3 : inclassable quant à sa cancérigénicité pour l'homme,

Classe 4 : probablement pas cancérigène pour l'homme.

^b Coefficient de partage entre l'octanol et l'eau.

^c Pression de vapeur saturante à 25°C.

^d rapport entre les concentrations du HAP_i en phase particulaire et en phase gazeuse et basé sur des données collectées à Osaka (Japon) et en considérant une masse totale d'aérosol de 100 µg.m⁻³ (Pankow and Bidleman, 1992).

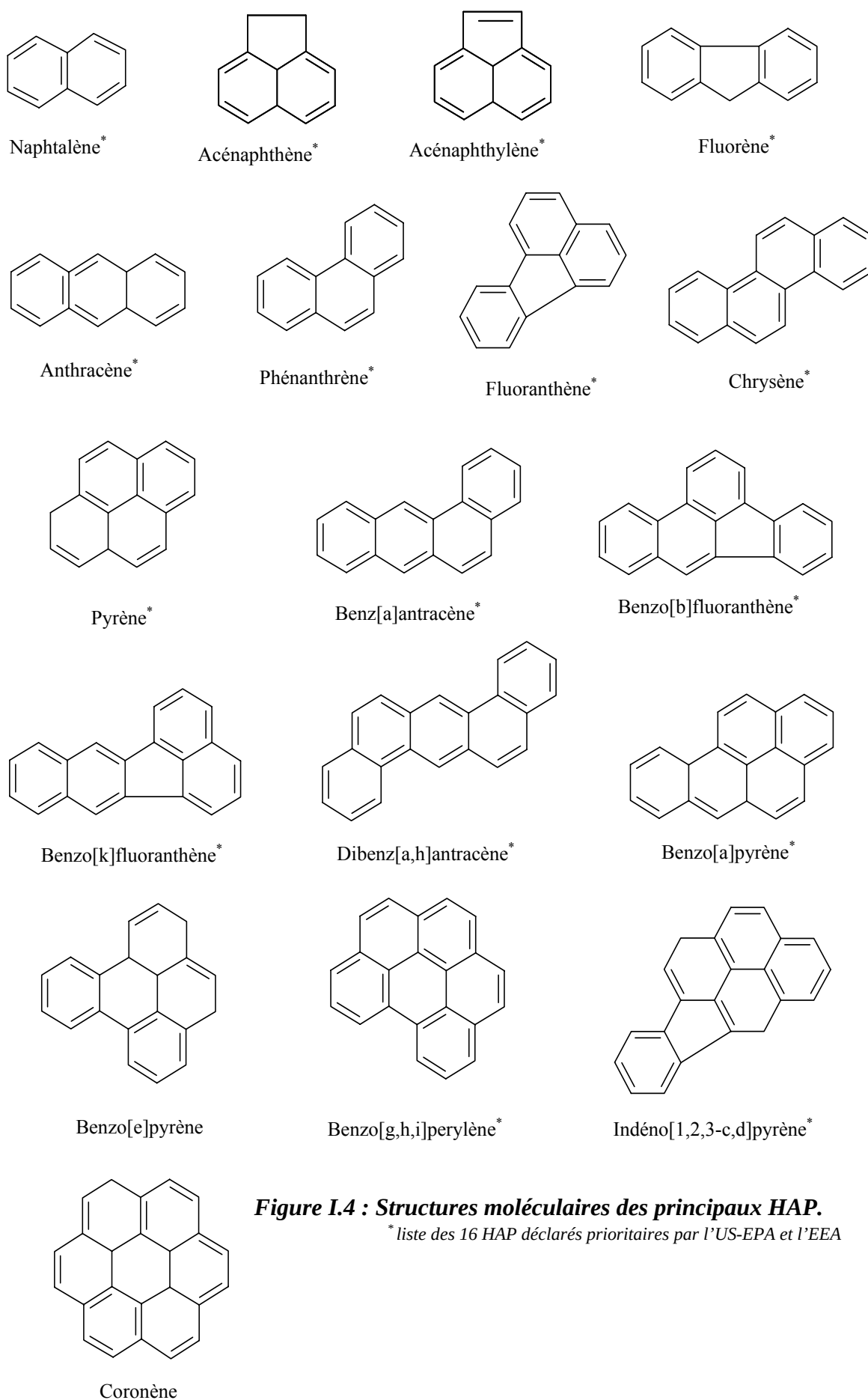


Figure I.4 : Structures moléculaires des principaux HAP.

* liste des 16 HAP déclarés prioritaires par l'US-EPA et l'EEA

Les HAP purs sont des substances colorées et cristallines à température ambiante. Les propriétés physiques des HAP varient selon leur masse moléculaire et leur structure moléculaire. A l'exception du naphthalène, leur solubilité dans l'eau est très faible. Parallèlement, leur coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) est relativement élevés, témoignant d'un important potentiel d'adsorption sur les matières organiques particulières en dans l'atmosphère, l'eau, les sols et les aliments.

L'une des raisons ayant conduit au classement des HAP dans la liste des polluants prioritaires de l'US-EPA et de l'EEA, est le caractère toxique de certains d'entre eux. Ce sont des molécules biologiquement actives qui, une fois accumulées dans les tissus organiques, se prêtent à des réactions de transformation sous l'action d'enzymes conduisant à la formation de dihydriols et/ou d'époxydes. Les métabolites ainsi formés peuvent avoir un effet toxique plus ou moins marqué en se liant à des molécules biologiques fondamentales telles que les protéines, l'ARN, l'ADN et en provoquant des dysfonctionnements cellulaires. Ainsi, la toxicité du benzo[a]pyrène est en partie indirectement liée au pouvoir cancérigène de l'un de ses métabolites, le benzo[a]pyrène-7,8-dihydrodiol-9,10-époxyde, qui se fixe au niveau de l'ADN des cellules et entraîne des mutations pouvant, à terme, aboutir au développement d'un cancer.

Outre leurs propriétés cancérigènes, les HAP présentent un caractère mutagène dépendant de la structure chimique des métabolites formés. Ils peuvent aussi entraîner une diminution de la réponse du système immunitaire augmentant ainsi les risques d'infection.

2) Sources et facteurs d'émissions des HAP

Les HAP présents dans l'atmosphère sont formés au cours des combustions incomplètes ou de la pyrosynthèse de matière organique. Par ailleurs, les HAP sont considérés comme des précurseurs dans la formation des suies (Miguel et al., 1998, Seinfeld and Pandis, 1998). Ils sont donc issus majoritairement des combustions des dérivés du pétrole, du charbon, du gaz naturel, du bois et plus généralement des combustions de biomasse et d'ordures ménagères (Besombes et al., 2001). Egalement, des quantités importantes de HAP peuvent être injectées dans l'atmosphère lors d'éruptions volcaniques (Hoyau et al., 1996, Nikolaou et al., 1984).

En milieu urbain, les émissions véhiculaires et le chauffage domestique sont les principales sources de HAP. De plus, la contribution du chauffage domestique aux émissions de HAP augmente significativement l'hiver (Caricchia et al., 1999, Nielsen, 1996, Rogge et al., 1996, Schnelle-Kreis et al., 2001).

Parmi les sources liées au chauffage domestique, la combustion du bois, bien qu'elle ne soit que très peu utilisée dans ce but dans les grandes villes occidentales, joue un rôle prépondérant dans les émissions de HAP. En effet, en milieu urbain (Los Angeles), les contributions moyennes annuelles des feux de bois à usage domestique à l'OC ambiant ont été estimée entre 5 et 22% mais elles peuvent atteindre 30 à 65% lors des mois d'hiver (Schauer et al., 1996, Schauer and Cass, 2000).

De plus, il apparaît que 98% du benzo[a]pyrène émis en hiver dans le New Jersey (USA) provient de sources résidentielles dues notamment à la combustion du bois de chauffage (Freeman and Catell, 1990). Ainsi, les facteurs d'émissions en HAP pour la combustion du bois (compris entre 4 et 14 mg.kg⁻¹) sont de 1 à 3 ordres de grandeur plus importants que ceux calculés pour les émissions véhiculaires (compris entre 0,01 et 0,07 mg.kg⁻¹), (Li et Kamens, 1993). Les conditions de combustion (température, humidité, disponibilité en oxygène), la nature du combustible (essence de bois, présence de feuillage) et le type d'appareil utilisé (poêle, insert, four fermé à marche continue ou intermittente) influencent les facteurs d'émissions liés à la combustion du bois et plus généralement de biomasse (Collet, 2002, Jenkins et al., 1996).

Dans le cas des émissions véhiculaires, les facteurs d'émissions dépendent de nombreux paramètres dont le type de carburant utilisé. Les véhicules diesel génèrent en moyenne 3 à 4 fois plus de HAP particuliers que les véhicules essence (Marr et al., 1998, Miguel et al., 1998). L'introduction en phase hétérogène des HAP les plus lourds (> 5 cycles aromatiques) est aussi essentiellement imputable aux véhicules essence. A l'inverse, les HAP contenant moins de 5 cycles aromatiques sont générés à 80% par les véhicules diesel. La distribution des HAP en fonction de la taille des particules varie aussi selon le type de moteur qui les a générées. Ainsi, les HAP issus de la combustion des moteurs diesel sont présents à la fois sur les particules ultrafines (<0,12 µm) et sur les particules d'accumulation (0,12 - 2 µm), alors que ceux générés par les moteurs à essence sont associés exclusivement aux particules ultrafines (Miguel et al., 1998). D'autres paramètres, tels que la température du moteur peuvent influencer les facteurs d'émissions en HAP des véhicules. En effet, les émissions en HAP sont 20 fois plus importantes dans le cas d'utilisation à froid pour les véhicules essence (Combet et al., 1993). Cette différence entre moteur froid et moteur chaud est également observable dans le cas de véhicules diesel mais dans une moindre mesure (facteur 1,5).

La puissance du moteur et la vitesse moyenne influencent également le taux d'émission. Enfin, l'utilisation de pots catalytiques fait chuter les quantités de HAP émises d'un facteur compris entre 20 et 1000 (Paturel et al., 1996, Rogge et al., 1993d, Schauer et al., 2002a).

3) Concentrations atmosphériques

Les concentrations des HAP particuliers sont très variables. Elles sont comprises entre quelques dizaines de pg.m⁻³ dans les régions les plus reculées comme le Groënland (Jaffrezo et al., 1994) à quelques centaines de ng.m⁻³ dans certaines grandes agglomérations comme Santiago du Chili (750 ng.m⁻³, Didyk et al., 2000). Les HAP et l'EC étant issus des mêmes sources, des remarques semblables peuvent être effectuées quant à la répartition spatiale de leurs concentrations (voir I.A.5.a). Néanmoins, du fait de la réactivité des HAP (I.B.6), leurs concentrations déclinent plus rapidement que celles de l'EC au fur et à mesure que l'on s'éloigne des sources.

Le tableau I.3 présente les concentrations totales en HAP particulières dans différents environnements. En milieu urbain, la gamme de concentrations est très large et comprise entre 2 et 300 ng.m⁻³. Toutefois, les valeurs les plus élevées sont rapportées par des études anciennes (Aceves and Grimalt, 1993). Compte tenu de l'avancée des technologies sur la limitation des émissions automobiles (réduction de la consommation et utilisation du pot catalytique), elles ne sont pas représentatives des atmosphères actuelles. Ainsi, les valeurs maximales dépassent très rarement la valeur de 100 ng.m⁻³ dans les métropoles européennes. On remarque également une variabilité saisonnière marquée par des concentrations plus importantes en période hivernale (figure I.5). Ce phénomène peut s'expliquer par quatre processus :

- l'augmentation des émissions dues au chauffage domestique (source supplémentaire en hiver),
- les processus de dégradation des HAP sont moins importants l'hiver que l'été (moins de photo-oxydation),
- plus la température est faible plus la pression de vapeur des HAP est faible donc les HAP auront plus tendance à rester en phase particulaire.
- De plus, l'hiver est caractérisé par une plus grande stabilité de la colonne atmosphérique limitant ainsi la dispersion des polluants.

En s'éloignant des sources de combustions, les concentrations en HAP déclinent rapidement. En milieu rural, les concentrations sont comprises entre 0,1 et 2 ng.m⁻³. Enfin, dans les atmosphères d'altitude, caractérisant le niveau de fond en HAP, les concentrations n'excèdent pas 1 ng.m⁻³.

On remarque que dans les vallées montagneuses les concentrations sont bien plus élevées qu'au niveau des sommets, notamment, en hiver, à cause de la combustion du bois pour le chauffage domestique (vallée de Chamonix).

Tableau I.3 : Concentration totales en HAP particuliers (Σ) calculées sur la base de 11 HAP : FLA, PYR, B(a)A, CHR, B(e)P, B(b)F, B(k)F, B(a)P, B(g,h,i)P, IND, COR..

Site	Période prélèvements	Σ HAP (ng.m ⁻³)	Références
<i>Fond Urbain</i>			
Lyon	Février 1999	10 – 60	Besombes et al., 2001
Paris	Avril 1998	10 – 45 ^a	Leoz-Garziandia, 1998
Londres (Angleterre)	1995 – 1996	4 – 7	Kendall et al., 2001
Naples (Italie)	Février – Mars 1997	5 – 130	Caricchia et al., 1999
	Juin – Juillet 1997	3 – 41	
Bracelone (Espagne)	1989	10 – 300 ^a	Aceves and Grimalt, 1993
São Paulo (Brésil)	Hiver 2000	2 – 3 ^a	Vasconcellos et al., 2003
<i>Ruraux / Continentaux</i>			
Finokalia (Crète)	Nov 1993 – Mai 1994	0.2 – 2	Gogou et al., 1996
Gers (France)	Septembre 2002	0.1 – 0.6 ^a	Leoz-Garziandia, 2002
<i>Sommets et régions montagneuses</i>			
Ovre (Norvège, 728 m)	Mars – Juillet 1998	0.3 – 1.2 ^b	Fernandez et al., 2002
Gossenkölle (Autriche, 2413 m)	1996 - 1997	0.2 – 0.7 ^b	
Redo (Espagne, 2240 m)	1996 - 1997	0.1 – 0.2 ^b	
Vallée de Chamonix (Clos de l'ours, 1000 m)	Eté 2000	0.7 – 2.1	Marchand, 2003
Vallée de la Maurienne (Modane, 1050 m)		0.5 – 1.3	
Vallée de Chamonix (Clos de l'ours, 1000 m)	Hiver 2001	10 – 155	
Vallée de la Maurienne (Modane, 1050 m)		3 – 16	

^a Σ + PHE + ANT - COR

^b pas de précision sur les HAP pris en compte

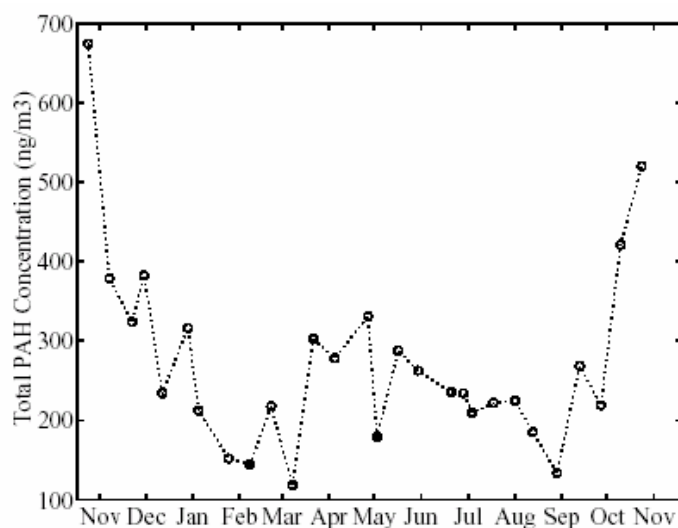


Figure I.5 : Variabilité saisonnière de la concentration totale atmosphérique de 16 HAP particuliers à Los Angeles (Yamasaki et al., 1982).

4) Partition gaz/particule

A l'issue des processus de formation essentiellement pyrolytiques, les HAP sont émis dans l'atmosphère, compartiment à partir duquel ils peuvent ensuite se disperser dans les autres compartiments de l'environnement. Durant leur temps de séjour dans l'atmosphère, les HAP coexistent à la fois en phase gazeuse et en phase particulaire.

La propriété physico-chimique déterminante quant à leur appartenance à l'une ou l'autre des deux phases est la pression de vapeur saturante (tableau I.2). Ainsi, les composés aromatiques les plus légers, dont les pressions de vapeur saturante sont élevées, sont majoritairement présents dans l'atmosphère sous forme gazeuse. Les HAP les plus lourds, possédant des pressions de vapeur saturante plus faibles sont davantage associés à la phase particulaire. Les composés possédant deux noyaux benzéniques sont donc exclusivement présents en phase gazeuse tandis que les composés possédant au moins 6 noyaux benzéniques sont essentiellement présents en phase particulaire. Les HAP constitués de 3 à 6 noyaux aromatiques se répartissent entre les deux phases et ce, proportionnellement à leur degré d'aromaticité. La figure I.6 montre parfaitement la relation existant entre la pression de vapeur saturante et la partition gaz/particule des HAP. On constate que jusqu'à 4 cycles benzéniques, les HAP sont majoritairement présents en phase gazeuse puis au delà de ce degré d'aromaticité la tendance s'inverse au profit de la phase particulaire.

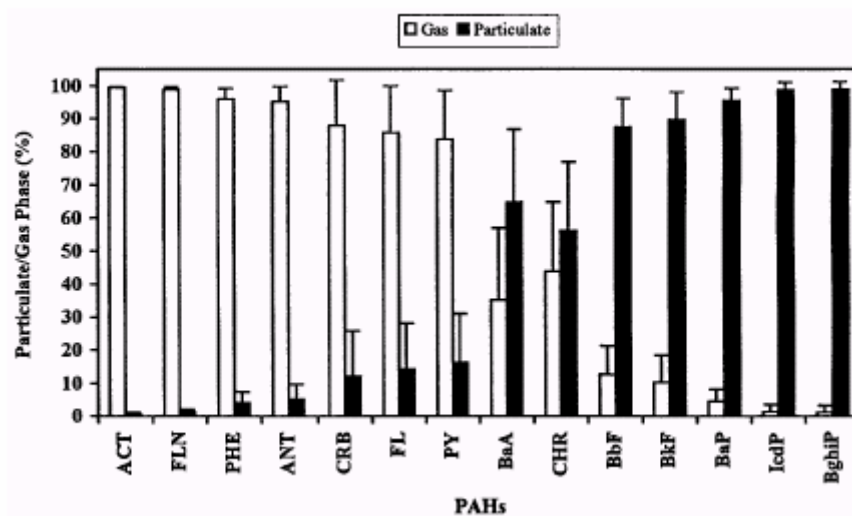


Figure I.6 : Partition gaz/particule des HAP dans l'atmosphère de Chicago (Odabasi et al., 1999).

L'autre facteur influençant la partition gaz/particule des HAP est la température ambiante. En effet, la pression de vapeur saturante dépendant de la température, les distributions des HAP entre les deux phases s'en trouvent donc modifiées. Ainsi, plus la température augmente, plus les HAP auront tendance à être préférentiellement en phase gazeuse. L'influence de la température sur la partition gaz/particule est illustrée pour le pyrène sur la figure I.7.

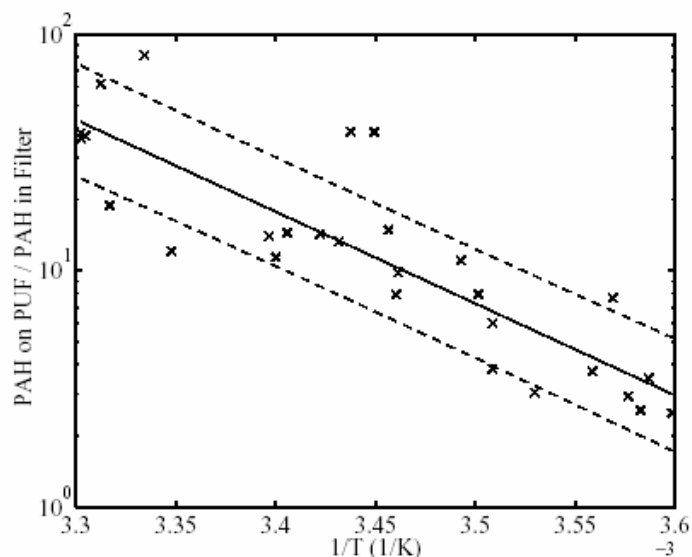


Figure I.7 : Partition gaz/particule du pyrène en fonction de $1/T$ (Yamasaki et al., 1982).

PAH on PUF : phase gazeuse

PAH in Filter : phase particulaire

On observe que les saisons chaudes (été) voient augmenter le pourcentage des HAP en phase gazeuse et inversement pour les saisons froides (hiver). L'importance de cette variation liée à l'amplitude thermique entre les saisons est tout de même moins prépondérante que le degré d'aromaticité des HAP (Gardner et al., 1995, Odabasi et al., 1999).

5) Distribution des HAP selon la taille des particules

L'importance de la connaissance de la répartition des HAP selon la taille des particules est essentielle d'un point de vue toxicologique. En effet, la taille des particules est le principal facteur influençant la zone de dépôt des particules dans l'organisme. Ainsi, une meilleure connaissance des distributions en taille peut permettre de mieux localiser les zones d'actions des contaminants organiques qui leur sont associés et en particulier les HAP.

Depuis une vingtaine d'années, de nombreuses études ont été entreprises dans les atmosphères urbaines afin de mieux comprendre cette distribution (Aceves and Grimalt, 1993, Allen et al., 1996, Allen et al., 1998, Katz and Chan, 1980, Kiss et al., 1998, Schnelle-Kreis et al., 2001, Van Vaeck and Van Cauwenberghe, 1978, Venkataraman et al., 1994, Venkataraman and Friedlander, 1994...). Il ressort de ces études que dans l'atmosphère, les HAP sont préférentiellement (70-80% en masse) associés au mode fin de l'aérosol ($D_p < 1 \mu m$). Ils appartiennent donc à la fraction inhalable de l'aérosol. De plus, les distributions en fonction de la taille des particules sont liées aux masses moléculaires des HAP et donc à leurs pressions de vapeur saturante.

Les HAP les plus légers sont associés majoritairement aux particules moyennes et grosses alors que les plus lourds sont d'avantage observés sur les particules fines (Allen et al., 1996, Allen et al., 1997, Kiss et al., 1998). La figure II.8 illustre parfaitement cette tendance sur des prélèvements réalisés à Boston (USA).

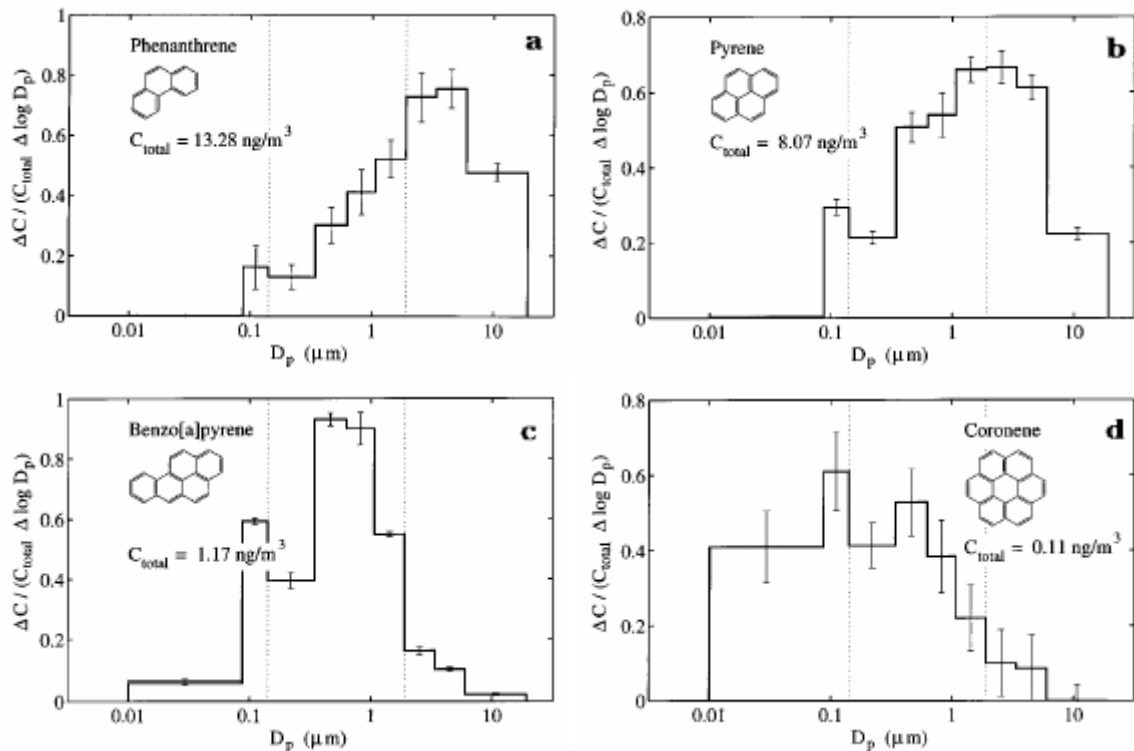


Figure I.8 : Distribution en fonction de la taille des particules de quatre HAP de différentes masses molaires moléculaires (Allen et al., 1996).

Le phénanthrène, composé tri-aromatique, possède un pic de distribution sur les particules de diamètre supérieur à 2 μm . Le pyrène (4 cycles benzéniques) est un peu plus présent sur des particules plus fines. Le benzo[a]pyrène (penta-aromatique) est plutôt associé aux particules d'accumulation. Enfin, le coronène (hepta-aromatique) est d'avantage associé au mode fin de l'aérosol.

L'explication de telles distributions semble liée à un processus de volatilisation et de ré-adsorption des HAP les plus volatils (Allen et al., 1996, Offenberg and Baker, 1999). Les HAP sont soit émis en phase gazeuse, pour les plus volatils, soit associés à de fines particules carbonées également générées lors des processus de combustions. Les HAP les plus légers présents initialement en phase gazeuse peuvent alors s'adsorber sur les différentes particules de l'aérosol ou bien, pour ceux émis en phase particulaire, se volatiliser puis se ré-adsorber sur des particules éventuellement plus grosses. Ainsi, les HAP les plus lourds (les moins volatils) auront tendance à rester associés aux particules fines sur lesquelles ils ont été émis. Les plus légers (les plus volatils) pourront se répartir sur des particules plus grosses.

Ceci met en relief le caractère problématique des HAP particuliers car les composés les plus toxiques comme le benzo[a]pyrène sont des composés lourds associés à des particules fines susceptibles de pénétrer profondément dans l'organisme.

Les distributions des HAP en fonction de la taille des particules atmosphériques tendent à évoluer au cours de leur temps de résidence et de leur transport à plus longue échelle. La comparaison des distributions observées en zone urbaine avec celles en zone rurale est un bon indicateur de l'évolution de ces distributions au cours du transport des particules dans l'atmosphère. Les grosses particules étant d'avantage affectées par les phénomènes de dépôt (compte tenu de leur masse plus élevée), les zones rurales voient globalement le diamètre moyen des particules en présence diminuer sensiblement par rapport aux villes. Ce sont donc principalement les HAP les plus légers, associés davantage aux grosses particules, qui sont concernés par ces modifications de distributions caractérisées par une baisse des concentrations observées (Gardner et al., 1995, Offenberg and Baker, 1999). Toutefois, toutes les particules subissent plus ou moins les phénomènes de dépôt durant leur transport ainsi qu'un effet de dilution avec l'aérosol rural. Ainsi, tous les HAP (même les plus lourds) voient leurs concentrations diminuer dans les zones rurales (Allen et al., 1996).

6) Réactivité atmosphérique des HAP

Les HAP émis dans l'atmosphère sous forme gazeuse ou associés à des particules sont soumis au cours de leur temps de résidence dans l'atmosphère à divers processus tendant à les dégrader et donc à modifier leur structure et leurs propriétés physico-chimiques. Ainsi, les HAP sont dégradés lors de réactions chimiques avec les différents oxydants présents en phase gazeuse et principalement O_3 , le radical OH, NO, NO_2 et N_2O_5 . Toutefois, si l'action de ces différents composés n'est pas négligeable, la principale cause de dégradation des HAP, ou du moins la plus rapide, réside dans les réactions de photolyse.

Seules certaines expériences de photolyse des HAP particuliers ont été entreprises sur des substrats carbonés, plus représentatifs des particules rencontrées dans l'atmosphère, tels que des cendres volantes (Korfmacher et al., 1979), des poussières urbaines ou du *black carbon* (Behymer and Hites, 1985).

Les taux de dégradation et temps de demi-vie des HAP par photolyse varient énormément selon la nature du substrat auquel ils sont associés. Les paramètres physiques (surface spécifique, couleur, diamètre des particules, porosité...) et chimiques (nature chimique, taux de carbone) des substrats semblent avoir une incidence sur les vitesses de photodégradation. Une propriété physique apparaissant déterminante est la couleur du substrat. En effet, les HAP associées à des particules claires (silice, alumine, cendre volantes grises...) sont dégradés plus rapidement que lorsqu'ils sont associés à des particules plus foncées (cendres volantes noires, *black carbon*...). La différence de leur temps de demi-vie peut atteindre un facteur 1000 entre un substrat clair et un autre très foncé (Behymer and Hites, 1985).

L'hypothèse avancée pour expliquer ce phénomène est liée à l'absorption de la lumière incidente par les particules foncées, ce qui aurait tendance à diminuer le taux de dégradation des HAP. A l'inverse, les surfaces claires augmenteraient la probabilité d'irradiation des HAP par réflexion de la lumière incidente (Korfmacher et al., 1980). Toutefois, des analyses de la composition chimique des substrats ont mis en évidence le lien entre la couleur des cendres volantes et leur teneur en carbone. Les particules plus foncées étant les plus riches en carbone, il semblerait donc que le carbone contenu dans ces types de substrats stabilise les HAP vis à vis de la photodégradation. Pour un taux de carbone de cendres volantes supérieur à 5%, les HAP sont nettement stabilisés d'où une dégradation faible ou nulle pour des HAP adsorbés sur *du black carbon* (Behymer and Hites, 1985). De la même manière, Valerio et Lazzaratto (1985) ont mis en évidence la stabilisation du pyrène et du benz[a]anthracène sur des particules carbonées.

Par ailleurs, la structure des HAP joue un rôle sur leur réactivité. En effet, des isomères tels que le pérylène et le benzo[e]pyrène, soumis aux mêmes conditions expérimentales, présentent des temps de demi-vie très différents. Le pérylène apparaît 10 à 20 plus réactif que son isomère (Valerio and Lazzaratto, 1985). Par contre, aucun lien n'a clairement été démontré entre la réactivité des HAP particulaire et la surface spécifique, la porosité ou la taille des particules.

Une quantité importante des HAP étant présente en phase gazeuse, de nombreuses études ont été entreprises sur les réactions en phase gazeuse de ces composés avec les principaux oxydants de l'atmosphère (Atkinson et al., 1989a, Atkinson et al., 1989b, Helmig and Harger, 1994). Bien que d'un intérêt évident, l'oxydation des HAP particulaires a été nettement moins étudiée en raison des difficultés expérimentales rencontrées. En effet, en pratique, la mise en œuvre de l'étude des HAP en phase hétérogène est plus compliquée.

Cependant, les travaux réalisés par Estève (Esteve, 2002, Esteve et al., 2003, 2004, Esteve et al., 2006) ont pu montrer que les HAP réagissent moins vite avec OH, d'environ un ordre de grandeur, lorsqu'ils sont adsorbés sur du graphite (constante de vitesse de réaction de second ordre = $k_{\text{moy}} = 4.10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et de deux ordres de grandeur, lorsqu'ils sont associés à des particules carbonées naturelles ($k_{\text{moy}} = 2,10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) qu'en phase gazeuse ($k_{\text{moy}} = 2.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Le manque d'accessibilité d'une partie des molécules aromatiques (agrégats moléculaires, présence dans les pores...) pourrait expliquer la différence de réactivité avec OH constatée entre la phase particulaire et la phase gazeuse. Ces travaux ont aussi permis de mettre en évidence que, parmi NO, NO₂ et OH, l'espèce oxydante la moins réactive est NO et que le radical OH est l'espèce largement la plus réactive (réactivité 4 à 5 ordres de grandeur supérieure à celle de NO₂). De plus, il apparaît que l'anthracène et le benzo[a]pyrène associés à des particules de graphites ou à des particules naturelles, sont systématiquement les plus réactifs tandis que le benzo[e]pyrène et la fluoranthène sont les moins réactifs.

La dégradation des HAP par les oxydants atmosphériques semble, tout comme pour la photolyse, dépendante du substrat sur lequel ils sont adsorbés. En effet, les résultats des études menées par Perraudin (2004) ont permis de mettre en évidence, pour deux oxydants testés (O_3 et NO_2), l'influence de la nature chimique des particules sur la réactivité des HAP. Dans le cas de NO_2 , les constantes de second ordre, mesurées par Estève (2002) avec un montage similaire et pour des particules de graphite sont toutes comprises entre 3 et $8.10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Par contre, pour des particules de silice, les constantes de second ordre varient entre 3.10^{-20} et $1.10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, c'est-à-dire sur une gamme de 4 ordres de grandeur entre le HAP le moins réactif (fluoranthène) et le plus réactif (benzo[a]pyrène). Dans le cas de l'ozone, le même phénomène, bien qu'atténué, est aussi observé. Les constantes de vitesse sont similaires pour les HAP les moins réactifs, quelle que soit la nature des particules, alors que pour les HAP les plus réactifs, elles sont plus élevées dans le cas de particules de silice que dans le cas de particules de graphite.

Le graphite semble stabiliser les HAP, et notamment les plus réactifs d'entre eux tels que l'anthracène, le benz[a]anthracène, le benzo[a]pyrène et le dibenzo[a,l]pyrène, vis-à-vis de NO_2 et de O_3 . Ceci peut-être expliqué par la similarité entre les molécules aromatiques polycycliques et les feuillets de graphène dont est composé le graphite. Les interactions entre les électrons π des HAP et ceux du support solide perturbent la distribution électronique des molécules de HAP et peuvent ainsi contribuer à diminuer l'affinité de certains sites électrophiles, atome ou liaison, pour les oxydants (Perraudin, 2004).

A partir de différentes études menées sur la réactivité des HAP, Hoyau (1997) a établi une échelle de réactivité (> signifie plus réactif que) :



Cette échelle demeure purement qualitative mais permet d'apprécier les différences de réactivités entre HAP. Certains HAP se dégradent beaucoup plus rapidement que d'autres, des rapports entre HAP très réactifs et peu réactifs permettent d'appréhender le vieillissement de l'aérosol et de sa fraction organique. Le plus couramment employé est le rapport $B[e]P/(B[a]+B[e]P)$, (Aceves and Grimalt, 1993, Marchand, 2003). Le $B[e]P$ est très stable alors que le $B[a]P$ est un des HAP les plus réactifs en phase particulaire. Lors du transport atmosphérique et pendant un temps suffisant pour que les réactions atmosphériques puissent se produire, il y a modification du rapport $B[e]P/(B[a]+B[e]P)$. Ainsi, le rapport $B[e]P/(B[a]+B[e]P)$ est d'autant plus grand que la masse d'air est âgée.

Les produits de dégradation des HAP sont multiples. Les dérivés comportent principalement des groupes carbonyles ($-C=O$), carboxyles ($-COOH$) et nitro ($-NO_2$). Ces composés sont appelés respectivement, des HAP oxygénés (OHAP) et des nitro-HAP (ou HAP nitrés, NHAP). Certains de ces dérivés ont été identifiés comme des mutagènes directs (Durant et al., 1996, Durant et al., 1998, Enya et al., 1997, Hannigan et al., 1998, Lewtas et al., 1990, Schuetzle, 1983) ce qui les rend plus toxiques que les HAP qui sont mutagènes par activation enzymatique.

7) Les dérivés polaires des HAP (nitro-HAP et HAP oxygénés)

a) Les nitro-HAP (NHAP)

Les nitro-HAP se forment à partir des HAP parents selon au moins deux processus distincts :

- par nitration électrophile au cours de la combustion (par exemple dans les gaz d'échappement des véhicules à moteur diesel ou essence, lors de la combustion du bois, de la cuisson des aliments...);

- dans l'atmosphère, par des réactions en phase gazeuse - le jour, par addition de radicaux hydroxyles sur les HAP suivie d'une réaction avec NO_2 et de la perte d'une molécule d'eau ; la nuit, par addition de radicaux nitrates sur les HAP suivie d'une réaction avec NO_2 et de l'élimination d'acide nitrique (figure I.9, cas du fluoranthène) – ou encore, par une interaction hétérogène entre la phase gazeuse et les particules au cours de laquelle, les agents de nitration (par exemple NO_2+HNO_3 ; HNO_3 joue le rôle de catalyseur, en son absence la réaction avec NO_2 reste négligeable) réagissent avec les HAP adsorbés sur les particules (Arey et al., 1986, Atkinson et al., 1989a, Atkinson et al., 1989b, Atkinson et al., 1990, Atkinson and Arey, 1994, Environmental Health Criteria (EHC) 229, 2003, Helmig and Harger, 1994, Sasaki et al., 1997).

Par ailleurs, la formation de nitro-HAP au cours du prélèvement par réaction hétérogène avec les oxydes d'azote semble peu probable ou très faible. En effet, au cours d'un épisode de fortes concentrations en NO_x en Californie, moins de 3% du 1-nitropyrene total collecté a été attribué à ce mécanisme de formation. Les auteurs ont conclu que l'artéfact de formation de nitroarenes au cours d'un prélèvement avec un préleveur haut-volume n'était pas significatif (Arey et al., 1988b et références citées ; Dimashki et al., 2000).

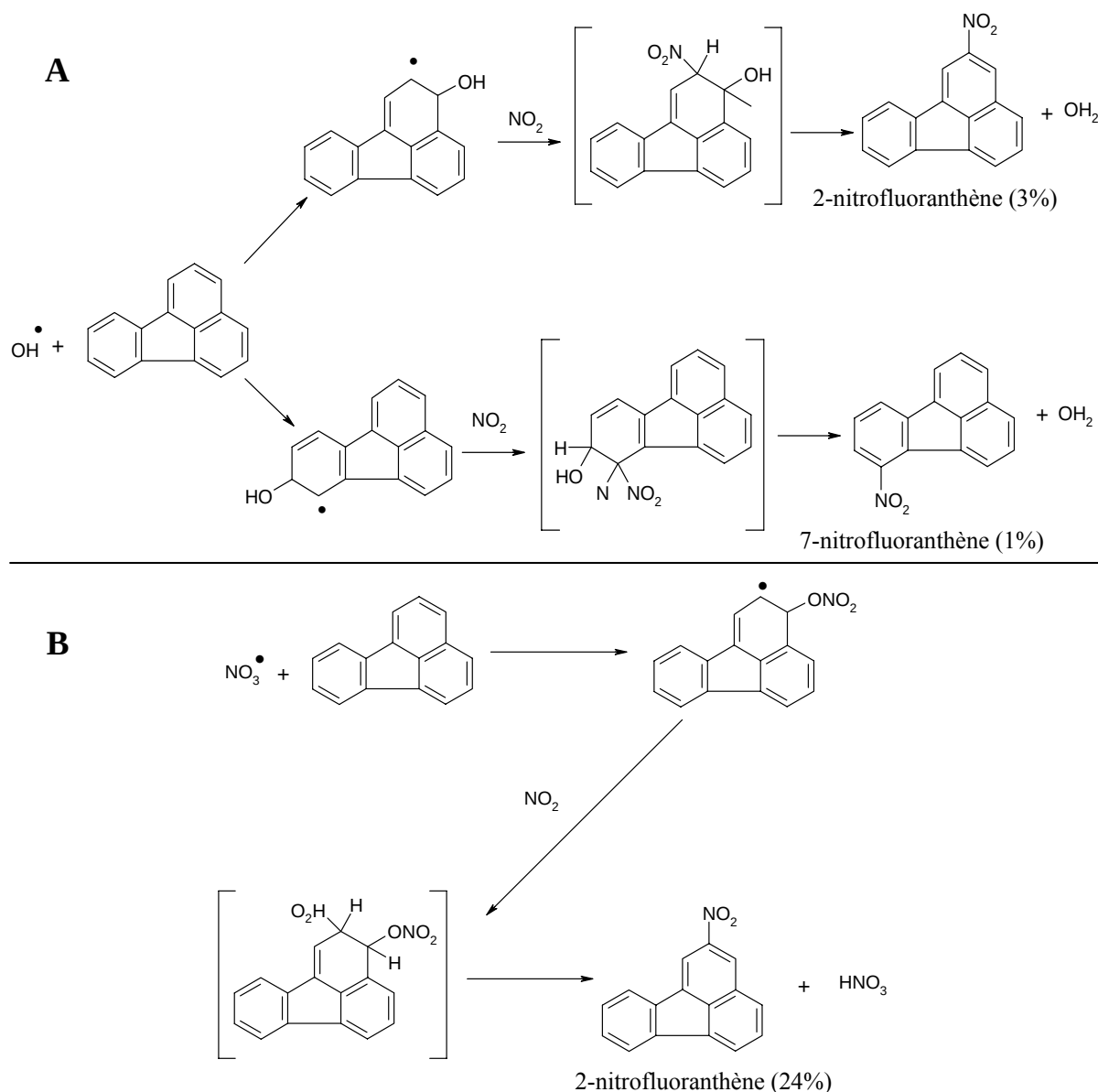


Figure I.9 : Mécanismes d'oxydations du fluoranthène par OH le jour (A) et par NO₃ la nuit (B) [Arey, 1998 (A) ; Atkinson and Arey, 1997 (B)].

i. Aspect toxicologique

Les nitro-HAP sont particulièrement étudiés en raison de leur fort pouvoir mutagène et cancérigène avéré (Feilberg and Nielsen, 2000). En effet, ces composés sont soupçonnés de participer de façon substantielle (de l'ordre de 50%) à l'activité mutagène des particules respirables (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1986, 2000).

En comparaison des HAP, le pouvoir cancérigène des nitro-HAP peut être jusqu'à 100.000 fois plus important (Durant et al., 1996, Durant et al., 1998, Lewtas et al., 1990). De plus, il apparaît que les nitro-HAP les plus toxiques sont ceux qui sont formés d'au moins 4 noyaux aromatiques (Durant et al., 1996, Durant et al., 1998, Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1986).

Ainsi, six nitro-HAP identifiés dans l'atmosphère ont un caractère cancérigène confirmé : 1-nitropyrene, 3-nitropyrene, 2-nitrofluorene, 6-nitrochrysene, 1,6-dinitropyrene, 1,8-dinitropyrene (www.iarc.fr, SAX'S, 1996). Les résultats du test d'Ames¹ sont connus pour 86 nitro-HAP et ont révélé que, contrairement aux HAP parents, les dérivés nitrés sont nettement plus actifs dans ce test sur salmonelles et ce sans activation métabolique. Cinq d'entre eux présentent une activité mutagène exceptionnellement forte : le 3,6-dinitrobenzo[a]pyrene, le 3,7-dinitrofluoranthene, le 3,9-dinitrofluoranthene, le 1,6 dinitropyrene et le 1,8-dinitropyrene (mutagène direct le plus actif décrit dans la littérature) (Environmental Health Criteria (EHC) 229, 2003). Les tests de mutation réalisés sur des cellules humaines (cellules h1A1v2) montrent le faible pouvoir mutagène de composés tels que le 9-nitroanthracene, le 3+2-nitrofluoranthene et le 1-nitropyrene, l'absence de pouvoir mutagène du 2-nitrofluorene et, comme dans le cas du test d'Ames, le fort potentiel mutagène du 1,8-dinitropyrene (Pedersen et al., 2004, Pedersen et al., 2005).

ii. Sources des nitro-HAP

Emissions primaires des processus de combustion

Les nitro-HAP ont été détectés dans les émissions particulières d'échappement des véhicules à moteur, en particulier ceux des véhicules diesel. L'intérêt qui leur est porté au début des années 80 s'explique par la corrélation entre la présence de ces composés dans les suies des échappements des véhicules diesels (véhicules légers et poids lourds) et leur action mutagène directe sur les bactéries (test d'Ames) ainsi que leur possible caractère cancérigène chez l'homme (IARC, 1989). Le nombre de nitro-HAP quantifiés dans les études de cette époque est souvent limité par le nombre de composés étalons disponibles à cette période (Environmental Health Criteria (EHC) 229, 2003). Par exemple, les travaux de Paputa-Peck (1983) font état d'environ 100 nitro-HAP dans un extrait de particules diesel issues d'un véhicule léger mais seulement 17 ont clairement été identifiés.

Généralement, le 1-nitropyrene est le composé le plus abondant dans les échappements diesel (Beije and Möller, 1988, Environmental Health Criteria (EHC) 229, 2003, Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000, Paputa-Peck et al., 1983, Schuetzle and Perez, 1983...). Toutefois, le 1-nitropyrene n'est pas toujours le composé majoritaire. Par exemple, dans les échappements des poids lourds (diesel), le 2-nitrofluorene peut être le nitro-HAP majoritaire.

Tout comme pour les HAP, aucune généralisation de facteurs d'émissions ne peut être réalisée car les profils d'émissions des nitro-HAP varient largement et sont intimement liés au type de véhicule utilisé, de carburant, de régime de fonctionnement... A titre d'illustration, le tableau I.4 présente les concentrations des nitro-HAP dans trois matériaux (particules ou extraits) diesel de référence.

¹ Le test d'Ames est un test de mutagenèse proprement dit. Il consiste à examiner si une substance chimique ou un agent physique est capable d'induire des mutations spécifiques chez différentes souches de *Salmonella typhimurium* (bactéries).

Globalement, les nitro-HAP identifiés dans les échappements des véhicules diesel concordent avec ceux formés par nitration électrophile de leurs HAP parents (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000). La prédominance observée dans les échappements diesel, du 1-nitropyrene, de ses isomères et des isomères du nitrofluoranthène est compatible avec la grande réactivité électrophile du pyrene (nitration électrophile) dans l'échelle de réactivité des HAP proposée par Nielson (Nielson, 1984).

Les autres sources primaires de nitro-HAP proviennent des échappements des véhicules essence. Les mêmes composés majoritaires que pour les véhicules diesel ont été détectés mais à des concentrations bien inférieures (notamment pour le 1-nitropyrene) (Alsberg et al., 1985, Hayakawa et al., 1994, IARC, 1989, Sera et al., 1994). Ces mêmes composés ont été identifiés dans les émissions de combustion de bois (Alfheim and Ramdahl, 1984), d'incinérateurs d'ordures ménagères (DeMarini et al., 1996), en air intérieur, dans les émissions de chauffage au pétrole, gaz ou kérosène (Kinouchi et al., 1988, Van Houdt, 1990).

Tableau I.4 : Concentrations des nitro-HAP dans les particules diesels (ng.g^{-1}) (Bamford et al., 2003).

Composé	SRM 2975	SRM 1975	SRM 1650a
1-Nitronaphtalène	42,1±2,7	13,6±0,5	86,4±2,3
2-Nitronaphtalène	124,0±4,0	37,1±0,9	238,0±3,0
2-Nitrobiphényle	<7	<7	15,3±3,7
3-Nitrobiphényle	<7	<7	58,1±1,6
5-Nitroacénaphthène	<10	<10	37,0±2,9
2-Nitrofluorène	<2	<2	46,2±2,6
9-Nitroanthracène	2928,0±63,0	1284,0±16,0	6080,0±190,0
9-Nitrophénanthrène	454,0±20,0	205,0±5,0	510,0±9,0
4-Nitrophénanthrène	25,4±1,0	10,8±1,4	150,0±4,0
3-Nitrophénanthrène	189,0±15,0	80,3±4,1	4350,0±230,0
1-Nitrofluoranthène	133,0±10,0	48,4±6,3	274,0±12,0
7-Nitrofluoranthène	<2	<2	<2
2-Nitrofluoranthène	188,0±8,0	71,0±3,0	201,0±12,0
3-Nitrofluoranthène	4301,0±330,0	1624,0±22,0	65,2±7,4
4-Nitropyrene	173,0±11,0	68,2±2,4	135,0±8,0
8-Nitrofluoranthène	656,0±46,0	220,0±6,0	106,0±17,0
1-Nitropyrene	39640,0±1700,0	16070,0±590,0	18330,0±340,0
2-Nitropyrene	<4	<4	<4
7-Nitrobenz[a]anthracène	5300,0±380,0	1962,0±70,0	995,0±68,0
6-Nitrochrysène	2368,0±70,0	900,0±15,0	44,4±3,4
6-Nitrobenzo[a]pyrene	1650,0±35,0	514,0±24,0	1442,0±47,0
1-Nitrobenzo[e]pyrene	1788,0±45,0	670,0±17,0	<10
3-Nitrobenzo[e]pyrene	6857,0±210,0	1825,0±71,0	89,0±19,0
1-Nitrobenzo[a]pyrene	<5	<5	<5
3-Nitrobenzo[a]pyrene	<5	<5	<5
1,3-Dinitropyrene	1146,0±60,0	538,0±40,0	44,4±8,5
1,6-Dinitropyrene	2543,0±220,0	934,0±14,0	84,5±6,2
1,8-Dinitropyrene	3580,0±160,0	1377,0±43,0	<9

Formation des nitro-HAP dans l'atmosphère

L'hypothèse de la formation en phase gazeuse des nitro-HAP a été proposée pour la première fois par Pitts Jr en 1985 (Pitts Jr et al., 1985) afin d'expliquer la présence inattendue de 2-nitrofluoranthène et 2-nitropyrène dans de la matière organique particulaire collectée dans le bassin de Los Angeles. Ces deux nitro-HAP ne sont pas formés par nitration électrophile de leurs HAP parents et ils n'ont pas été identifiés dans des échappements diesel ou dans d'autres produits de combustion. Depuis cette étude, la présence de ces composés a été confirmée sur de nombreux autres sites à travers toute la planète et aux caractéristiques très diverses (ruraux, urbains, forêts..) et à des concentrations, pour le 2-nitrofluoranthène, excédant celles du 1-nitropyrène (Atkinson and Arey, 1994, Bamford and Baker, 2003, Ciccioli et al., 1995, Ciccioli et al., 1996, Dimashki et al., 2000, Feilberg et al., 2001, Feilberg and Nielsen, 2001, Marino et al., 2000, Wilson et al., 1995...).

Comme nous l'avons dit au début de cette section (I.B.7.a) les modes de formation des nitro-HAP dans l'atmosphère diffèrent la nuit et le jour. Les composés issus de ces deux modes de formation (et leurs rendements) sont présentés dans le tableau I.5.

La formation de nitro-HAP par réaction en phase gazeuse des HAP avec le radical OH a lieu exclusivement le jour. Cette réaction conduit à la formation des nitro-HAP (2-nitrofluoranthène, 2-nitropyrène, 3-nitrofluorène) mais avec de très faibles rendements (5% ou moins). Le mécanisme proposé implique la réaction du radical OH avec les HAP gazeux, suivi de l'addition de NO₂ à l'emplacement du radical libre. Bien que cette réaction se produise en concurrence avec la réaction avec l'oxygène, la formation de nitro-HAP est prépondérante en présence du dioxyde d'azote en concentration suffisamment importante. Les nitro-HAP résultant de ce type de réaction ont une pression de vapeur saturante relativement faible et peuvent alors se condenser à la surface des particules ambiantes (Atkinson and Arey, 1994). En effet, les nitrofluoranthènes et nitropyrènes, issus de ce mode de formation, ont exclusivement été trouvés en phase particulaire (voir partition gaz/particule de nitro-HAP dans la section I.B.7.a.iv). Ce mécanisme de formation des nitro-HAP pourrait également expliquer la formation des nitroarènes volatils tels que 1 et 2-nitronaphtalène issus du naphtalène (Environmental Health Criteria (EHC) 229, 2003 et références incluses).

La nuit, la formation des nitro-HAP résulte de l'addition de radicaux nitrates sur les HAP suivie d'une réaction avec NO₂ et de l'élimination d'acide nitrique. Ce type de formation des nitro-HAP a lieu seulement la nuit car les concentrations en radical nitrate sont faibles pendant la journée en raison de sa photodécomposition rapide (durée de vie approximative de 5s au midi solaire), de la réaction rapide de NO avec O₃ (le radical nitrate est formé par réaction du NO₂ avec O₃) et de la réaction de NO₃ avec NO. La nuit, en l'absence d'oxyde nitrique, les concentrations du radical de nitrate et du pentoxyde d'azote augmentent. Dans l'obscurité, les radicaux nitrates réagissent en phase gazeuse avec les HAP pour former les dérivés nitrés avec un rendement significatif (tableau I.5) (Environmental Health Criteria (EHC) 229, 2003 et références incluses).

Les schémas réactionnels conduisant à la formation des nitro-HAP en phase gazeuse sont présentés, pour le cas du fluoranthène sur la figure I.9.

Tableau I.5 : Nitro-HAP formés en phase gazeuse par réaction de leurs HAP parents avec les radicaux OH (jour) ou NO₃ (nuit) en présence de NO₂ (rendement de formation) (Environmental Health Criteria (EHC) 229, 2003).

HAP	Réactions de jour (initiées par OH)	Réactions de nuit (initiées par NO ₃)
Naphtalène	1-Nitronaphtalène (0,3%) 2-Nitronaphtalène (0,3%)	1-Nitronaphtalène (17%) 2-Nitronaphtalène (7%)
1-Méthyl-naphtalène	Tous les isomères du 1-éthylnitronaphtalène exceptés 1-méthyl-2- nitronaphtalène (~0,4%)	Tous les isomères du 1-méthylnitronaphtalène (~30%)
2-Méthyl-naphtalène	Tous les isomères du 2-méthylnitronaphtalène exceptés 2-méthyl-1- et 2-méthyl-3- nitronaphtalène (~0,2%)	Tous les isomères du 2-méthylnitronaphtalène (~30%)
Acénaphthène	5-Nitroacénaphthène 3-Nitroacénaphthène 5-Nitroacénaphthène (Σ~0,2%)	4-Nitroacénaphthène (40%) 3-Nitroacénaphthène (~2%) 5-Nitroacénaphthène (~1,5%)
Acénaphthylène	4-Nitroacénaphthylène (2%)	Pas de composés trouvés
Fluorène	3-Nitrofluorène (~1,4%) 1-Nitrofluorène (~0,6%) 4-Nitrofluorène (~0,3%) 2-Nitrofluorène (~0,1%)	Pas de composés trouvés
Phénanthrène	Deux dérivés en trace (pas de 9-nitrophénanthrène)	Quatre dérivés en trace (incluant le de 9-nitrophénanthrène)
Anthracène	1-Nitroanthracène 2-Nitroanthracène (faibles rendements)	1-Nitroanthracène 2-Nitroanthracène (faibles rendements)
Pyrène	2-Nitropyrène (~0,5%) 4-Nitropyrène (~0,06%)	4-Nitropyrène (~0,06%)
Fluoranthène	2-Nitrofluoranthène (~3%) 7-Nitrofluoranthène (~1%) 8-Nitrofluoranthène (~0,3%)	2-Nitrofluoranthène (~24%)

La formation de nitro-HAP par réaction en phase hétérogène fait intervenir des agents de nitration tels que NO₂+HNO₃, N₂O₅... En effet, certains HAP possédant de 4 à 6 noyaux aromatiques, déposés sur une grande variété de supports et exposés à différentes concentrations de NO₂ et en présence de HNO₃ à des niveaux de concentration de l'ordre de ceux rencontrés dans l'air ambiant, réagissent pour former des mono- et dinitro-HAP (Jäger and Hanus, 1980, Pitts Jr et al., 1978, Tokiwa et al., 1981). Ainsi, dans ce procédé hétérogène, le B[a]P (mutagène) conduit à la formation d'un mutagène encore plus puissant (6-nitrobenzo[a]pyrène) et de deux mutagènes directs (1- et 3-nitrobenzo[a]pyrène).

La généralisation de la formation de nitro-HAP à partir de la réaction des HAP parents associés aux particules avec NO_2 a été démontré par la suite en laboratoire et pour de nombreux HAP (pyrène, pérylène, fluoranthène, chrysène...) (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000). La formation de nitro-HAP à partir de la réaction de HAP particulaire avec N_2O_5 a été mise en évidence par Kamens (Kamens et al., 1990).

Plus récemment, une étude réalisée par Estève (Esteve, 2002) a mis en évidence la formation de nitro-HAP en phase hétérogène mais initiée par le radical OH (comme pour la phase gazeuse). Cette étude, centrée sur le phénanthrène et l'anthracène, a confirmé que le 9-nitroanthracène semble être le seul isomère nitro-anthracénique formé dans l'atmosphère et que sa voie de formation exclusive est hétérogène et initiée par le radical OH.

iii. Concentrations atmosphériques des nitro-HAP

Dans l'atmosphère, les nitro-HAP suivants ont été identifiés : 1- et 2-nitronaphtalène, les 14 isomères du méthylnitronaphtalène (principalement en phase gazeuse), 2-nitrofluorène, 9-nitroanthracène, 9-nitrophénanthrène, 2-, 3-, 8-nitrofluoranthène, 1- et 2- nitropyrène, 1,3-, 1,6-, 1,8-dinitropyrène, le 6-nitrochrysène, 7-nitrobenz(a)anthracène, 1- et 2-nitrophenylène (Ishii et al., 2000a, Ishii et al., 2001) et, à de plus faibles concentrations : le 7-nitrofluoranthène, 4-nitropyrène, 6-nitrobenzo[a]pyrène et les isomères du nitroacephenanthrylène (Environmental Health Criteria (EHC) 229, 2003, Ishii et al., 2000b). D'autres nitro-HAP, (tels que le 3,6-dintrobenzo[a]pyrène ou autres dinitropyrènes) ont été détectés à l'état de traces mais compte tenu de leur grand pouvoir mutagène supposé, leur importance peut être majeure (Environmental Health Criteria (EHC) 229, 2003).

Généralement, le 2-nitrofluoranthène est le nitro-HAP le plus abondant en phase particulaire. Toutefois, en phase gazeuse, les nitro-HAP les plus abondants sont aussi les plus volatils comme les nitronaphtalènes et méthylnitronaphtalènes (2 noyaux aromatiques) (Arey et al., 1987).

Le tableau I.6 regroupe les concentrations atmosphériques, relevées dans la littérature, de 8 nitro-HAP (phase particulaire) relativement abondants dans l'atmosphère. Dans les zones reculées ou les zones de forêt, les nitro-HAP se sont révélés soit non détectables (nd) soit, à des concentrations de l'ordre de quelques pg.m^{-3} (exemple dans la forêt brésilienne : 15 pg.m^{-3} pour le 2-nitrofluoranthène). En Antarctique, les nitro-HAP les plus abondants en phase particulaire sont les nitronaphtalènes (entre 1 et 200 fg.m^{-3}) (Vincenti et al., 2001).

Dans les zones urbaines, les concentrations ne dépassent généralement pas 1 ng.m^{-3} , même si des valeurs maximales allant jusqu'à 13 ng.m^{-3} ont été observées (Environmental Health Criteria (EHC) 229, 2003). Les concentrations des dinitropyrènes sont les plus faibles et sont de l'ordre du pg.m^{-3} à la dizaine de pg.m^{-3} .

Tableau I.6 : Concentrations atmosphériques de 8 nitro-HAP relativement abondants dans l'atmosphère (phase particulaire, en pg.m^{-3}).

Lieu	Période de prélèvements		1-NP	2-NP	1,3-DNP	1,6-DNP	1,8-DNP	2-NF	3-NF	2-NFluo	Références
Zone urbaine											
Milan (Italie)	Hiver 1991 et 1993		220,0	300,0	-	-	-	1140,0	-	-	Ciccioli et al., 1995, Ciccioli et al., 1996
Rome (Italie)	Été 1991		70,0	70,0	-	-	-	470,0	-	-	
Naples (Italie)	Hiver 1991		99,0	60,0	-	-	-	98,0	-	-	
São Paulo (Brésil)	Hiver 1993		99,0	42,0	-	-	-	139,0	-	-	
Athènes (Grèce)	Hiver et été 1996	hiver	180,0	80,0	-	-	-	210,0	-	-	Marino et al., 2000
		été	20,0	10,0	-	-	-	20,0	-	-	
Copenhague (Danemark)	Hiver, printemps 1996		127,0	20,0	-	-	-	91,0	39,0	-	Feilberg et al., 2001, Feilberg and Nielsen, 2001
Barcelone (Espagne)	Hiver et été 1989	hiver	15,0	nd*	-	-	-	35,0	-	-	Bayona et al., 1994
		été	20,0	19,0	-	-	-	54,0	-	-	
Birmingham (Angleterre)	Novembre – Février 1996		90,0	-	-	-	-	221,0	-	-	Dimashki et al., 2000
Baltimore (USA)	Janvier à Juillet 2001	hiver	27,0	6,5	<0,7	<1,0	<0,7	60,0	0,5	0.4	Bamford and Baker, 2003
		été	8,1	2,7	<0,7	<1,0	<0,7	99,0	0,3	0.1	
Kanazawa (Japon)	1989 à 1996		170,0	-	0,6	1,1	1,0	-	-	-	Hayakawa et al., 1995a, Hayakawa et al., 2002
Tokyo (Japon)	1986		140,0	-	-	-	-	-	-	50,0	Matsushita and Iida, 1986
Sapporo (Japon)	1989		68,0	-	10,0	8,0	-	130,0	130,0	200,0	Tokiwa et al., 1990
Florence (Italie)	Janvier – Février 1993		130,0	-	-	-	-	65,0	-	370,0	Berlincioni et al., 1995
Zone rurale ^a , forêt ^b , régions reculées ^c											
Riso (Danemark) ^a	Février 1998 à Février 1999		30,0	80,0	-	-	-	60,0	32,0	-	Feilberg et al., 2001, Feilberg and Nielsen, 2001
CNR Pyramid (Népal) ^c	Automne 1991		nd	nd	-	-	-	3,0	-	-	Ciccioli et al., 1995, Ciccioli et al., 1996
Alta Floresta (Brésil) ^b	Hiver, printemps 1993		nd	nd	-	-	-	15,0	-	-	
Terre Neuve (Antarctique) ^c	Été 1991		nd	nd	-	-	-	nd	-	-	

* non détecté ; 1-NP : 1-nitropyrene ; 2-NP : 2-nitropyrene ; 1,3-DNP : 1,3-dinitropyrene ; 1,6-DNP : 1,6-dinitropyrene ; 1,8-DNP : 1,8-dinitropyrene ; 2-NF : 2-nitrofluoranthène ; 3-NF : 3-nitrofluoranthène ; 2-NFluo : 2-nitrofluorène.

iv. *Distribution en taille et partition gas/particule des nitro-HAP*

A notre connaissance, seules 4 études font état de la distribution en taille des nitro-HAP dans l'air ambiant. Ces études sont uniquement centrées sur le 1- et 2-nitropyrène (Cecinato et al., 1999, Hayakawa et al., 1995b, Jinhui and Lee, 2000), le 1-nitronaphtalène et 2-nitrofluorène (Jinhui and Lee, 2000), le 1,3-, 1,6- et 1,8-dinitropyrène (Hayakawa et al., 1995a) et le 1-, 2-, 3-, 7-, 8-nitrofluoranthène (Cecinato et al., 1999, Kawanaka et al., 2004). Les prélèvements réalisés dans la banlieue de Rome (Italie) montrent que les nitro-HAP émis directement à l'émission (1-nitropyrène) sont présents sur la fraction fine des particules (0,01 - 2,5 μm) mais aussi sur les grosses particules (2,5 - 10 μm) tandis que, le 2-nitrofluoranthène et 2-nitropyrène, qui ont une origine photochimique, sont essentiellement associés à la fraction fine de l'aérosol (Cecinato et al., 1999). Ces observations sont également confirmées par l'étude de Jinhui et Lee (2000) pour le 1-nitropyrène (prélèvements sur le toit d'un immeuble à Hong Kong) et par celle de Kawanaka et al. (2004) pour le 2-nitrofluoranthène (zone sub-urbaine à Tokyo, 94,5% du 2-nitrofluoranthène est associé aux particules inférieures à 2,1 μm). L'étude de Hayakawa et al. (1995b) montre que le 1-nitropyrène, 1,3-, 1,6- et 1,8-dinitropyrène prélevés dans le centre de Kanazawa (Japon) sont principalement associés aux particules ayant un diamètre inférieur à 1,1 μm .

La partition entre la phase gazeuse et particulaire des nitro-HAP est, elle aussi, très peu documentée. Néanmoins, il ressort de ces études que les nitro-HAP ayant deux cycles aromatiques sont présents majoritairement en phase gazeuse (1- et 2-nitronaphtalène). Les autres nitro-HAP, sous certaines conditions climatiques, peuvent aussi être présents en phase gazeuse (Atkinson and Arey, 1994, Bamford and Baker, 2003, Dimashki et al., 2000). Toutefois, compte tenu de leur pression de vapeur saturante relativement faible ($<10^{-4}$ Pa à 20°C ; Yaffe et al., 2001), les nitro-HAP, mêmes issus des réactions en phase gazeuse entre les HAP parents et les radicaux OH ou NO₃ (cas du 2-nitrofluoranthène et 2-nitropyrène), ont tendance à se condenser immédiatement sur les particules présentes dans l'air ambiant (Fan et al., 1995).

A l'heure actuelle, la partition des nitro-HAP entre les deux phases ne semble pas très claire. En effet, comme l'illustre le tableau I.7, cette partition est très variable selon les conditions climatiques (saisons) et ne semble pas être uniquement liée à la température ambiante ou au nombre de cycles aromatiques du composé ciblé.

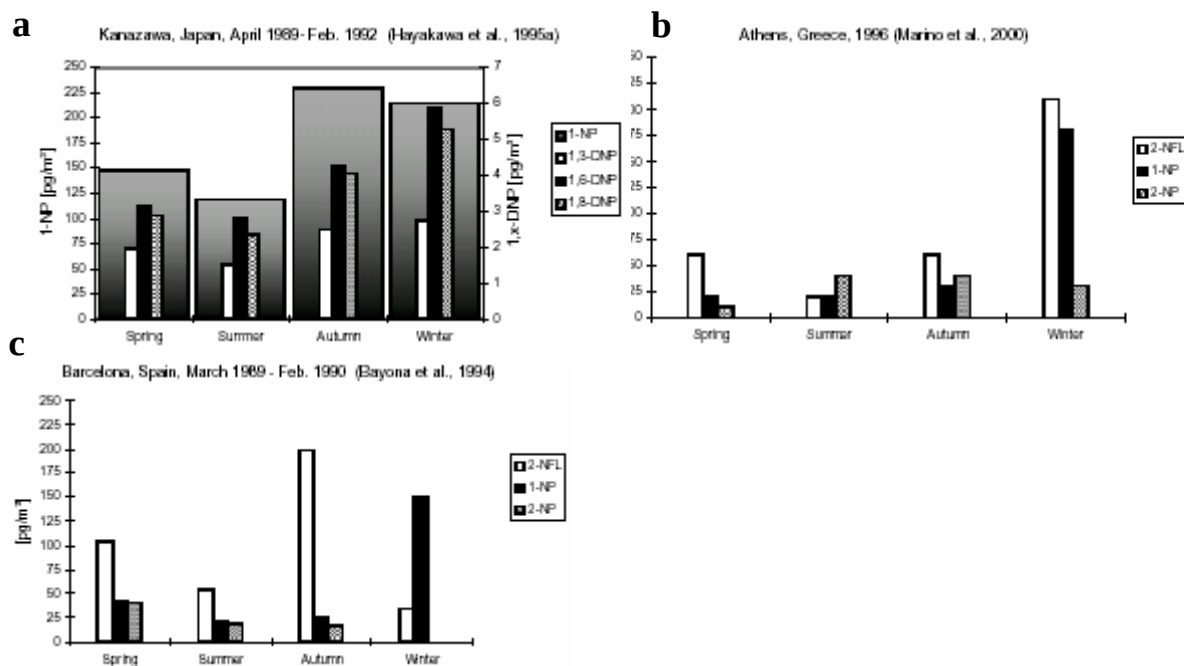
Tableau I.7 : Pourcentage en phase gazeuse des nitro-HAP selon la saison (prélèvement de la phase gazeuse au moyen d'un dénudeur) (Wilson et al., 1995)

Composé	Eté	Automne	Hiver	Printemps	Moyenne	Ecart type
2-Nitronaphtalène	33	67	73	52	54	26
9-Nitrophénanthrène	70	63	53	13	55	25
9-Nitroanthracène	42	71	47	30	47	28
2-Nitrofluoranthène	49	34	24	14	34	23
1-Nitropyrrène	30	16	19	8	21	21
6-Nitrochrysène	7	4	3	6	5	17
Nombre d'échantillons	7	4	5	3	19	-

v. *Variations saisonnières et journalières des nitro-HAP*

Les études portant sur les variations saisonnières des concentrations atmosphériques des nitro-HAP montrent que les concentrations du 1-nitropyrrène et des dinitropyrrènes sont généralement plus élevées en hiver que pour les autres périodes de l'année. En effet, les variations de la concentration de ces nitro-HAP sont corrélées avec l'abondance de leurs sources car il s'agit de composés primaires (directement émis). Ainsi, en hiver, le chauffage au bois et les moteurs des véhicules utilisés à froid contribuent à augmenter les émissions du 1-nitropyrrène et des dinitropyrrènes.

Au contraire, dans la plupart des études, les niveaux de concentration en 2-nitrofluoranthène et 2-nitropyrrène (issus des réactions atmosphériques des HAP) sont moins importants les mois d'hiver que lors des saisons chaudes (figures I.10.a,b et c) (Bayona et al., 1994, Hayakawa et al., 1995a, Kakimoto et al., 2000, 2001, Marino et al., 2000). C'est aussi le cas des nitro-HAP les plus volatils (1-, 2-nitronaphtalène, 9-nitrophénanthrène et 9-nitroanthracène) (Wilson et al., 1995).



Figures I.10.a, b et c : Variations saisonnières des concentrations atmosphériques du 1-, 2-nitropyrrène, 1,3-, 1,6- et 1,8-dinitropyrrène et 2-nitrofluoranthène.

a : Kanazawa (Japon) ; 04/1989 – 02/1992 ; Hayakawa et al., 1995a

b : Athènes (Grèce) ; 1996 ; Marino et al., 2000

c : Barcelone (Espagne) ; 1989 ; Bayona et al., 1994

Les travaux portant sur les variations diurnes et nocturnes des concentrations atmosphériques de certains nitro-HAP isomères dans diverses régions, mis en parallèle avec les résultats obtenus en chambre de simulation ont permis de comprendre le mécanisme de formation d'un certain nombre de nitro-HAP dans l'atmosphère.

Concernant les variations journalières, on constate, que comme pour les variations saisonnières, les composés primaires (émis directement par les sources) sont plus abondants la journée que la nuit. Ainsi, Hayakawa et al. (Hayakawa et al., 1999) ont confirmé la contribution majeure du trafic automobile dans les émissions de nitro-HAP et notamment du 1-nitropyrrène et des dinitropyrrènes (figure I.11). Kakimoto et al. (Kakimoto et al., 2000, 2001) obtiennent des résultats similaires pour trois villes différentes au Japon (Kanazawa, Sapporo et Tokyo). Les concentrations du 1-nitropyrrène et des dinitropyrrènes tendent à être plus importantes l'hiver que l'été et le jour que la nuit.

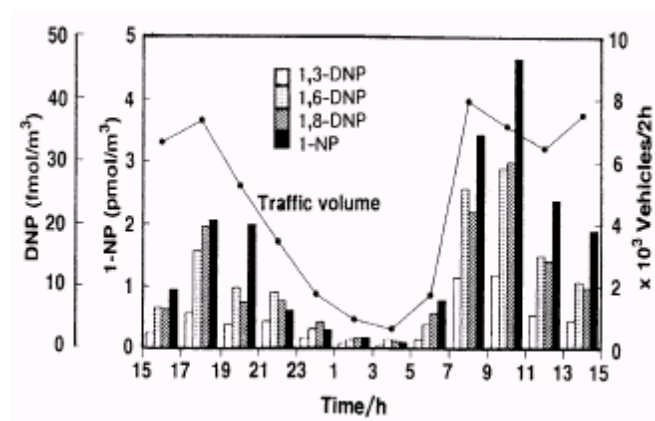
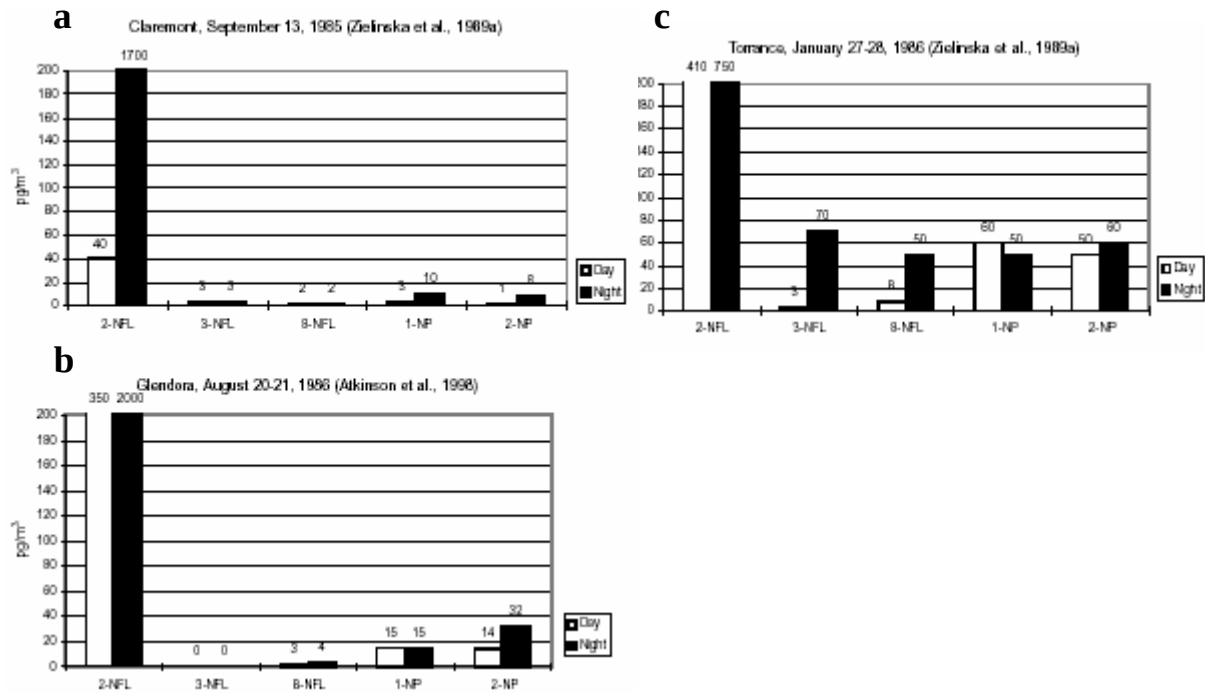


Figure I.11 : Variations diurnes des concentrations atmosphériques du 1-nitropyrrène et 1,3-, 1,6- et 1,8-dinitropyrrène à Kanazawa (Japon) entre Juillet et Février 1994 comparées au trafic automobile (Hayakawa et al., 1999).

Les travaux de Arey et al. (Arey et al., 1987, Arey et al., 1988a) et Zielinska et al. (Zielinska et al., 1989b) sur les nitro-HAP de masse molaire 247 (2-, 3-, 8-nitrofluoranthène, 1- et 2-nitropyrrène) dans l'air ambiant collectés sur trois sites (Claremont, Torrance et Glendora) dans la baie de Los Angeles, ont montré une augmentation des concentrations de certains d'entre eux pendant la nuit (Figures I.12.a ,b et c). Les études en chambre de simulation ont montré que ces nitro-HAP (notamment le 2-nitrofluoranthène) étaient les seuls nitro-HAP de masse 247 issus des réactions atmosphériques initiées par le radical NO_3 , radical le plus abondant la nuit. Ainsi, les fortes concentrations en 2-nitrofluoranthène (et 1- et 2-nitronaphtalène et certains méthylnitronaphtalènes) sont attribuées aux réactions en phase gazeuse entre les HAP parents et le radical nitrate. Les autres nitro-HAP de masse molaire 247 sont formés par des réactions chimiques initiées par le radical OH, pendant la journée (Arey et al., 1986, Atkinson et al., 1990, Zielinska et al., 1986) (voir aussi section I.B.7.a.ii).



Figures I.12.a, b et c : Variations diurnes des concentrations atmosphériques des nitro-HAP de masse moléculaire 247 (2-, 3-, 8-nitrofluoranthène, 1- et 2-nitropyrène).

a : Claremont (USA) ; 13/09/85 ; Zielinska et al., 1989b; b : Torrance (USA) ; 27-28/01/1986 ; Zielinska et al., 1989b
c : Glendora (USA) ; 20-21/08/86 ; Atkinson et al., 1988

vi. Utilisation des nitro-HAP comme traceurs de sources

Les différents modes de formation des nitro-HAP (section I.B.7.a.ii) suggèrent une utilisation de ceux-ci en tant que traceurs. En effet, le 1-nitro-pyrène est exclusivement généré lors des combustions et notamment lors des combustions des moteurs diesels et est présent préférentiellement sur les grosses particules (Cecinato et al., 1999, Ciccioli et al., 1989, Feilberg et al., 2001, Wortham, 1991). Il n'a jamais été observé résultant d'une réaction hétérogène (Arey, 1998, Nielson, 1984). Ainsi, il peut être utilisé comme marqueur des émissions directes (Cecinato et al., 1999, Ciccioli et al., 1989, Feilberg et al., 2001, Feilberg and Nielsen, 2001).

Les autres nitro-HAP sont formés par réaction en phase gazeuse soit la journée (par exemple : 2-nitrofluoranthène, 2-nitropyrène), soit la nuit (par exemple : 2- et 7-nitrofluoranthène, 1 et 4-nitropyrène) (Cecinato et al., 1999, Cecinato et al., 2000, Feilberg et al., 2001, Feilberg and Nielsen, 2001).

Ainsi, sachant que :

- en présence de NO_2 , le 2-nitrofluoranthène est le produit nitré majoritaire de la réaction en phase gazeuse du fluoranthène avec le radical OH (Arey et al., 1986) et que c'est le seul nitrofluoranthène formé la nuit avec le radical NO_3 initiateur de la réaction (Zielinska et al., 1986) ;

- le 2-nitropyrène est le seul nitropyrène issu de la réaction avec OH mais il n'est pas issu de la réaction en phase gazeuse du pyrène avec NO_3 (Arey et al., 1986, Atkinson et al., 1990, Zielinska et al., 1986) ;

il est possible d'établir un rapport entre le 2-nitrofluoranthène et le 2-nitropyrène (2-NF/2-NP) qui indique l'existence et l'importance de la production de nitro-HAP issue des réactions en phase gazeuse initiées soit par OH (jour) soit par NO_3 (nuit). Si le rapport est proche de 10, il indique une domination des réactions diurnes (initiées par OH), s'il est supérieur à 100 il suggère la prépondérance des réactions nocturnes (initiées par NO_3) (Arey et al., 1989, Atkinson and Arey, 1994, Zielinska et al., 1989b).

Pour évaluer la proximité des sources, le rapport entre le 2-nitrofluoranthène (issu exclusivement des réactions en phase gazeuse) et le 1-nitropyrène (marqueur des émissions directes) est couramment utilisé. Si le rapport 2NF/1NP est élevé (>5), il indique que les réactions de formation des nitro-HAP en phase gazeuse sont importantes. Un rapport <5 est typique des sites proches des sources primaires d'émissions (Ciccioli et al., 1996).

vii. *Réactivité des nitro-HAP*

Tout comme les HAP, les nitro-HAP peuvent être dégradés dans l'atmosphère sous l'action de la lumière ou des divers oxydants présents.

La photodécomposition des nitro-HAP a été étudiée dans des conditions diverses d'irradiation. Leur taux de photodécomposition dépend non seulement des conditions de l'irradiation mais également de leur état : gazeux (cas du 1-et 2-nitronaphtalène), en solution (nature du solvant) ou adsorbés sur des substrats solides ou des particules. Dans le dernier cas, le type et l'âge de la particule semblent influencer la photochimie des nitro-HAP. Le taux de photodécomposition, l'identification des produits de photolyse et la perte ou le gain de leurs propriétés mutagènes ont été déterminés par le test d'Ames. Les produits de décomposition incluent des HAP oxygénés de types quinones, hydroxy-nitro-HAP et hydroxy-HAP.

Pour les nitro-HAP en phase gazeuse, Feilberg et al. (1999) ont prouvé que la photolyse du 1-nitronaphtalène était bien plus rapide que celle du 2-nitronaphtalène. Par conséquent, la photodécomposition en phase gazeuse est la voie principale de dégradation pour le 1-nitronaphtalène. Pour le 2-nitronaphtalène, d'autres voies telles que la réaction avec OH peuvent être importantes (Feilberg et al., 1999).

Les études comparant la photodécomposition des nitro-HAP sur des solides ou en solution ont montré que les temps de dégradation sont beaucoup plus importants pour les nitro-HAP adsorbés sur les solides. De plus, selon le mécanisme proposé par Chapman (Chapman et al., 1966), il semble qu'en solution ou adsorbés sur des particules de silice ou d'alumine, les nitro-HAP ayant une orientation perpendiculaire (groupement NO₂ « hors du plan ») se décomposent plus rapidement que ceux qui ont une orientation parallèle (tableau I.8). Cette hypothèse a été confirmée par les études de Yang et de Warner (Warner et al., 2004, Yang et al., 1994). L'étude de Pitts Jr (Pitts Jr, 1983) a également montré que le 6-nitrobenzo[a]pyrène est plus rapidement dégradé, par photolyse, en B[a]P-quinones que ses isomères (1,6-, 3,6- et 6,12-nitrobenzo[a]pyrène). En effet, en se basant sur le mécanisme de Chapman, les 6-nitro-isomères, ayant leur groupement NO₂ « hors du plan » et possédant deux hydrogènes en position para-, sont moins stables que ceux qui ont un seul hydrogène en position para- (1- et 3-nitro-isomères). Toutefois, une question reste en suspens : ces résultats, en solution ou sur des solides, peuvent-ils être extrapolés à la photodégradation des nitro-HAP associés à des particules réelles ?

Tableau I.8 : Comparaison des taux de décomposition en solution (DMSO) des nitro-HAP après exposition à des lampes fluorescentes (Yang et al., 1994).

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

Selon Atkinson et Arey, dans des conditions atmosphériques, les nitro-HAP associés à des particules sont totalement ou partiellement protégés de la photolyse. Toutefois, d'autres études relatent une dégradation de ceux-ci. Cette dégradation, semble liée à l'âge et au type de particules sur lesquelles sont adsorbés les nitro-HAP. En effet, la stabilité des nitro-HAP (1-nitropyrene, nitrobenz[a]anthracène 7- et 6-nitrobenzo[a]pyrène) associés à des particules diesel « fraîches » a été étudiée en chambre de simulation par Kamens et al. (Kamens et al., 1994).

Les nitropyrènes sont dégradés très rapidement sous l'action de la lumière du soleil (demi-vies de l'ordre de 2,5 h). Le 6-nitrobenzo[a]pyrène est lui dégradé encore plus rapidement, avec une demi-vie de 30 minutes. Cependant, les nitro-HAP liés à des particules diesel plus âgées (SRM 1650) ne se sont pas dégradés une fois exposés à la lumière du soleil. Le 1-nitropyrène adsorbé sur des cendres volantes est résistant à la photodécomposition (Holder et al., 1994). Enfin, malgré des différences structurales, des taux de dégradation similaires ont été trouvés pour des nitro-HAP adsorbés sur particules diesel et de combustion de bois, indiquant, que d'autres produits chimiques liés aux particules affectent d'une façon ou d'une autre la photodégradation des nitro-HAP et que la structure de particule ne constitue pas un facteur important (Fan et al., 1996, Feilberg and Nielsen, 2000, 2001).

Pour finir, il semble que les réactions de dégradation des nitro-HAP (phase gazeuse ou particulaire) par les oxydants atmosphériques sont négligeables par rapport à la photodégradation (Atkinson et al., 1989b, Feilberg et al., 1999).

b) Les HAP oxygénés (OHAP)

En comparaison des nitro-HAP, les HAP oxygénés sont très peu documentés que cela soit d'un point de vue toxicologique ou atmosphérique.

i. *Sources des HAP oxygénés*

Comme les nitro-HAP, les HAP oxygénés sont formés soit directement au cours de la combustion, soit par réaction chimique des HAP (photo-oxydation) avec les oxydants atmosphériques (OH, O₃...) ou encore par photo-dégradation de leurs HAP parents (Allen et al., 1997, Barbas et al., 1996, Perraudin, 2004). La formation d'OHAP par réaction en phase hétérogène entre des HAP adsorbés sur des particules de silice ou graphite avec O₃ a été mise en évidence par Perraudin (2004). Ainsi, les produits majeurs de dégradation, par O₃, du phénanthrène et de l'anthracène adsorbés sur ces types de particules sont respectivement le 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldéhyde, l'anthrone et la 9,10-anthraquinone (Perraudin, 2004). De plus, les OHAP semblent aussi pouvoir provenir de la dégradation des nitro-HAP sous l'action de la lumière ou des oxydants atmosphériques (voir section I.B.7.b.vii).

ii. Concentrations atmosphériques des HAP oxygénés

Les HAP oxygénés ont été identifiés dans l'air ambiant dans des villes américaines (Allen et al., 1997, Fraser et al., 1998, Hawthorne et al., 1992, Ligocki and Pankow, 1989, Wilson et al., 1995) et européennes (Alastair et al., 1995, Bodzek et al., 1993, Leoz-Garziandia, 1998, Leoz-Garziandia et al., 2000, Niederer, 1998, Schnelle-Kreis et al., 2001). Ils ont aussi été observés à la sortie d'un incinérateur d'ordures ménagères (Akimoto et al., 1997), en sortie d'échappement des véhicules diesels ou sur des particules diesels (Choudhury, 1982, Leoz-Garziandia, 1998, Leoz-Garziandia et al., 2000, Levsen, 1988, Schulze et al., 1984) et dans des panaches de fumée issus de combustion de biomasse en Amazonie (Abas et al., 1995). Les dérivés oxygénés des HAP ainsi identifiés sont des composés de type cétone, quinone, carboxaldéhyde, acide anhydride et des hydroxy-HAP. Ainsi, Ramdahl (Ramdahl, 1983) a pu identifier dans des échantillons d'origines diverses (combustion de bois, de charbon, particules diesel, incinérateur d'ordures ménagères, usine d'aluminium, air ambiant urbain) 60 HAP oxygénés différents de type cétone. Les cétones les plus abondantes dans ces échantillons étaient : 9-fluorénone, 4-cyclopenta[d,e,f]-phénanthrène-4-one, benzanthrone 6-benzo[c,d]pyrène-6-one. Dans des échantillons d'air urbain, König et al. (König et al., 1983) ont pu identifier une vingtaine de cétones, une dizaine de quinones mais aussi des acides anhydrides, des aldéhydes et des coumarines.

Dans toutes les études citées précédemment que cela soit sur les échantillons d'air ambiant ou sur les échantillons issus directement des émetteurs, les composés identifiés sont très « exotiques », peu souvent les mêmes et très rarement quantifiés. Le tableau I.9 regroupe les seuls résultats disponibles dans la littérature sur les concentrations atmosphériques des HAP oxygénés les plus récurrents (anthraquinone, 9-fluorénone, benzanthrone, benz[a]anthracène-7,12-dione, benzo[a]fluorénone, benzo[a]fluorénone ; il contient aussi les concentrations en 3-nitrobenzanthrone, voir I.B.7.c).

La 9-fluorénone, l'anthraquinone et la benzanthrone semblent être les HAP oxygénés les plus abondants. Les concentrations en phase particulaire de tous les composés regroupés dans le tableau I.9 sont de l'ordre du ng.m^{-3} . Les concentrations en phase gazeuse sont bien plus importantes (jusqu'à 40 ng.m^{-3} pour l'anthraquinone et la 9-fluorénone mesurés à Paris par Leoz-Garziandia, 1998). Ainsi, la 9-fluorénone et la 9,10-anthraquinone paraissent être préférentiellement en phase gazeuse tandis que la benzanthrone est essentiellement en phase particulaire. En revanche, la benz[a]anthracène-7,12-dione est essentiellement présente en phase particulaire dans l'étude de Fraser et al. (Fraser et al., 1998) mais partagée entre les deux phases dans l'étude de Wilson et al. (Wilson et al., 1995) (39% en phase gazeuse : moyenne annuelle). La partition entre la phase gazeuse et la phase particulaire dépend, comme pour les HAP, de la température *via* la pression de vapeur saturante et donc du nombre de cycles aromatiques présents sur la molécule. Les HAP oxygénés les plus légers seront donc préférentiellement en phase gazeuse et les plus lourds en phase particulaire.

Tableau I.9 : Concentrations atmosphériques des HAP oxygénés les plus récurrents dans la littérature (en ng.m⁻³).

Dates et lieux des prélèvements	02/82 à 04/82 Disburg (Allemagne) ¹	02/84 à 04/84 et 02/85 à 04/85 Portland (USA) ²	11/88 à 02/89 Mineapolis (MN) / Salt Lake City (SLC) (USA) ³		26/08/90 à 27/08/91 Houston (USA) ⁴					Eté 1994 Boston (USA) ⁵	30/11/94 au 01/12/94 Tokyo (Japon) ⁶	09/95 à 10/95 Basel (Suisse) ⁷
Phase Gazeuse / Particulaire	P	P	G	P+G	P+G					P	P	P
				MN	SLC	Eté	Aut	Hiv	Prin	Moy		
9,10-Anthraquinone	0,22 - 1,89	0,59±0,22	2,50±1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	0,53 (0,03 - 2,68)
9-Fluorénone	0,06 - 0,60	0,14±0,14	7,00±2,50	6,90 (2,00 - 11,00)	11,00 (5,10 - 21,00)	-	-	-	-	-	2,07±0,09	-
Benzanthrone	0,46 - 3,66	1,70±1,20	0,07±0,03	-	-	-	-	-	-	-	1,18±0,06	0,02 (0,01 - 0,06)
Benz[a]anthracène-7,12-dione	0,29 - 1,05	-	-	-	-	0,07	0,13	0,08	0,04	0,08	-	0,62 (0,03 - 0,78)
Benzo[a]fluorénone	0,24 - 2,58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,03±0,04	-
Benzo[b]fluorénone	0,30 - 2,35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,85±0,04	-
3-Nitrobenzanthrone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02 (0,00 - 0,01)	-

Dates et lieux des prélèvements	08 au 09/09/93 Los Angeles (USA) ⁸	1996 à 1998 Munich (Allemagne) ⁹	08/98 et 02/99 Alger et Oued Smar (Algérie) ¹⁰	02/98 à 02/99 Risø (Danemark) ¹¹	28/04/98 au 30/04/98 et 04/05/98 au 05/05/98 Auteil, Paris (France) ¹²					
Phase Gazeuse / Particulaire	<i>P</i>	<i>G</i>	<i>P</i>	<i>P</i>				<i>P</i>	<i>P</i>	<i>G</i>
				août-98		févr-99				
				Alger	Oued	Alger	Oued			
9,10-Anthraquinone	0,36 (0,00 - 1,14)	2,52 (0,41 - 6,41)	0,96 (0,51 - 1,47)	6,2	1,5	1,00	0,1	-	2,19 (0,00 - 3,05)	4,57 (0,00 - 41,13)
9-Fluorénone	0,29 (0,00 - 1,04)	4,10 (0,10 - 14,11)	0,35 (0,22 - 0,46)	-	-	-	-	-	nd*	16,98 (0,00 - 36,41)
Benzanthrone	0,20 (0,00 - 1,00)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benz[a]anthracène-7,12-dione	0,09 (0,00 - 0,31)	-	0,41 (0,16 - 0,85)	-	-	-	-	-	-	-
Benzo[a]fluorénone	-	-	1,31 (0,24 - 2,68)	-	-	-	-	-	-	-
Benzo[b]fluorénone	-	-	0,82 (0,34 - 1,67)	-	-	-	-	-	-	-
3-Nitrobenzanthrone	-	-	-	-	-	-	-	0,02 (0,00 - 0,07)	-	-

¹ König et al., 1983 ; ² Ligocki and Pankow, 1989 ; ³ Hawthorne et al., 1992 ; ⁴ Wilson et al., 1995 ; ⁵ Allen et al., 1997 ; ⁶ Enya et al., 1997 ; ⁷ Niederer, 1998 ; ⁸ Fraser et al., 1998 ; ⁹ Schnelle-Kreis et al., 2001 ; ¹⁰ Yassaa et al., 2001 ; ¹¹ Feilberg et al., 2002 ; ¹² Leoz-Garziandia, 1998 ; * nd : non détecté

Au cours des saisons chaudes l'équilibre est déplacé vers la phase gazeuse et vers la phase particulaire au cours des saisons plus froides (Wilson et al., 1995).

iii. *Variations saisonnières des HAP oxygénés*

Concernant les variations saisonnières des concentrations en HAP oxygénés, les niveaux de concentration semblent plus importants en saison chaude (été et automne) qu'en saison froide. L'origine photo-chimique des OHAP (photo-dégradation ou photo-oxydation des HAP parents) pourrait expliquer ce phénomène. Ce comportement a été observé par Yassaa et al. (Yassaa et al., 2001) pour l'anthraquinone entre des prélèvements effectués en Août et en Février pour un site urbain (Alger) et en zone industrielle (Oued Smar). L'étude de Wilson et al. (Wilson et al., 1995) montre aussi, pour les quatre HAP oxygénés quantifiés (naphtalène-1,8-dicarboxylic acide anhydride, pyrène carboxyaldéhyde, pyrène-3,4-dicarboxylic acide anhydride et benz[a]anthracène-7,12-dione), des niveaux systématiquement plus importants en été et surtout en automne par rapport à l'hiver et au printemps.

iv. *Distribution en taille des HAP oxygénés*

Allen (1997) s'est intéressé à la répartition des HAP oxygénés en fonction de la taille des particules dans l'aérosol urbain. Ainsi, on peut remarquer sur la figure I.13.a que la fraction des OHAP sur les grosses particules ($D_p > 1,9 \mu\text{m}$) est, comme pour les HAP (voir section I.A.5), étroitement liée à la masse moléculaire du composé considéré *via* leur pression de vapeur saturante. Après leur génération par combustion ou par photo-oxydation les OHAP sont associés aux fines particules. Ils sont ensuite transférés vers les plus grosses particules par des phénomènes de vaporisation et de sorption. Ainsi, plus les OHAP ont une masse moléculaire élevée (faible pression de vapeur saturante) plus le transfert de masse par vaporisation puis sorption est lent. Finalement, les OHAP les plus légers sont associés aux grosses particules et les plus lourds à des particules plus fines (préférentiellement des particules d'accumulation). Dans le cas d'un aérosol urbain, les composés les plus lourds n'atteindront pas l'équilibre entre les fines et grosses particules. Les figures I.13.b,c illustrent cette différence de distribution entre les composés lourds et légers, pour des OHAP de type cétone.

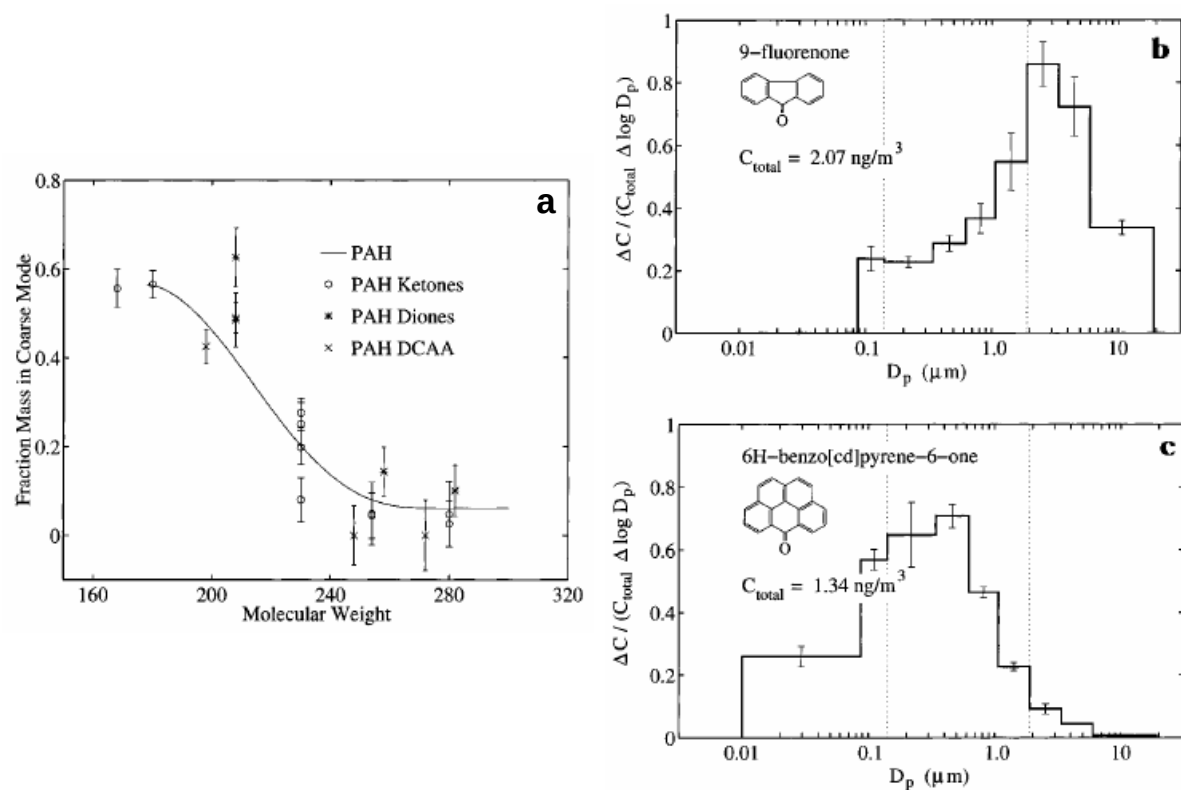


Figure I.13.a, b et c : Distribution des OPAH en fonction de la taille des particules (Allen, 1997).

a : Fraction des HAP et des OPAH associée aux grosses particules ($D_p > 1,9 \mu\text{m}$) dans un aérosol urbain (ketones : cétones ; diones : quinones ; DCAA : acides dicarboxyliques anhydrides)

b : Distribution de la 9-fluorénone en fonction de la taille des particules

c : Distribution de la 6-H-benzo[c,d]pyrène-6-one en fonction de la taille des particules

v. *Aspect toxicologique des HAP oxygénés*

D'un point de vue toxicologique très peu de données existent. Les composés les mieux étudiés restent ceux qui ont des applications particulières dans le domaine industriel ou médical. Les données de mutagenèse sont les plus documentées mais sont souvent restreintes à des tests effectués sur des bactéries (test d'Ames), ce qui pose la question de leur pertinence pour des organismes plus complexes. De plus, les données toxicologiques sont souvent issues de composés synthétiques qui ne sont pas forcément représentatifs de ce que l'on rencontre en atmosphère réelle. On peut simplement citer Durant et al. (Durant et al., 1996) qui se sont intéressés, au travers du test d'Ames au pouvoir mutagène d'une vingtaine d'OHAP extraits d'échantillons d'aérosols urbains.

Parmi les OHAP cités dans le tableau I.9, la 9-fluorénone ne semble pas mutagène, l'anthraquinone a un pouvoir mutagène qui est discuté en raison de la présence d'impuretés dans les tests réalisés (Butterworth et al., 2001), les OHAP de type cétone ou quinone et les composés de plus de trois cycles benzéniques semblent mutagènes (benzanthrone, benzo[a]fluorénone, benzo[b]fluorénone). Aucune donnée n'est disponible sur le caractère cancérogène de ces composés.

Dans le cas des tests de mutation réalisés sur des cellules humaines (cellules h1A1v2) seules la benzo[cd]pyrène-6-one et l'anthanthréquinone présentent un fort potentiel mutagène. La phénalenone et la benzanthrone exhibent un faible pouvoir mutagène tandis que des OHAP tels que cyclopenta[def]phénanthrène, benz[a]anthracène-7,12-dione et 5,12-naphthacénéquinone ne présentent aucun pouvoir mutagène (Pedersen et al., 2004, Pedersen et al., 2005).

c) Les nitro-oxy-HAP

D'une façon générale, les dérivés strictement oxygénés des HAP ne semblent pas présenter de potentiel mutagène fort. Par contre, la présence de groupements nitro (nitro-oxy-HAP) augmente les propriétés génotoxiques de ces substances. Ainsi, le 2- et 4-nitrodibenzopyranone ont été identifiés dans des extraits d'aérosol urbain collecté en Californie et 20% de l'activité mutagène totale leur a été attribuée (Helmig et al., 1992a, Helmig et al., 1992b). Dans une étude plus récente un dérivé nitré de la benzanthrone, la 3-nitrobenzanthrone, a été isolé au niveau de particules diesel et urbaines. Ce composé présente une activité mutagène très importante comparable au 1,8-dinitropyrene qui, à l'heure actuelle est le mutagène direct le plus actif décrit dans la littérature (Enya et al., 1997).

La 3-nitrobenzanthrone serait majoritairement formée durant la combustion diesel et contrairement à ce que suggère l'étude de Enya et al. (Enya et al., 1997) très peu formée par réaction chimique dans l'atmosphère (Feilberg et al., 2002, Phousongphouang and Arey, 2003).

Le tableau I.9 présente les concentrations atmosphériques en 3-nitrobenzanthrone observées à Tokyo et à Risø (zone rurale au Danemark). Ces concentrations sont relativement faibles (de l'ordre du pg.m^{-3}). Toutefois, dans les zones urbaines largement influencées par les émissions automobiles, la 3-nitrobenzanthrone contribue significativement au pouvoir génotoxique des particules (Feilberg et al., 2002b).

8) Résumé de la bibliographie sur les dérivés des HAP

Cette synthèse bibliographique sur les dérivés des HAP nous a permis de mettre en évidence les éléments suivants :

- les dérivés nitrés ou oxygénés des HAP sont bien moins documentés que leurs HAP parents et que les OHAP sont les plus méconnus ;
- les concentrations atmosphériques des OHAP sont d'un ordre de grandeur 10 à 100 fois plus importantes que celles des NHAP (de l'ordre de 1-10 ng.m^{-3} pour les premiers et de 10-100 pg.m^{-3} pour les seconds) ;
- la toxicité des NHAP semble plus importante que celle des OHAP mais la présence de groupements nitro- (nitro-oxy-HAP) augmente considérablement les propriétés génotoxiques de ces derniers ;
- les NHAP ont une origine primaire (formés durant la combustion) et/ou secondaire (formés par réaction, dans l'atmosphère, en phase gazeuse et/ou hétérogène : le jour, par addition de radicaux hydroxyles sur les HAP suivie d'une réaction avec NO_2 ; la nuit, par addition de radicaux nitrates (+ HNO_3 en phase hétérogène) sur les HAP suivie d'une réaction avec NO_2) ;
- les OHAP ont une origine primaire et/ou secondaire (photodégradation des HAP parents ou photo-oxydation par les oxydants atmosphériques) ;
- en raison de leur origine principalement secondaire, les concentrations atmosphériques des OHAP sont plus importantes l'été que l'hiver ;
- les concentrations atmosphériques des NHAP primaires sont plus importantes l'hiver que l'été et, comme pour les OHAP, les concentrations des NHAP secondaires sont plus importantes en saison chaude qu'en saison froide ;
- la photo-dégradation des NHAP peut conduire à la formation de OHAP ;
- la dégradation des NHAP associés aux particules semble limitée ;
- la distribution en taille et la partition gaz/particules des NHAP et OHAP sont très peu renseignées.

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

1) Campagnes de prélèvements

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

Les deux premières campagnes de terrain ont été réalisées au sein du programme de recherche POLLution des Vallées alpines (POVA) dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne au cours de l'hiver 2002-2003 et de l'été 2003. Le programme de recherche POVA est présenté en détail dans la publication n°2 située dans le chapitre III de ce manuscrit. Brièvement, ce programme de recherche a été initié suite à l'accident du tunnel du Mont-Blanc le 24 mars 1999 qui a stoppé net le transit international dans la vallée de Chamonix, réduisant ainsi au minimum le nombre de camions dans ce couloir alpin. Assumant la majorité du report du trafic, le nombre de poids lourds dans la vallée de la Maurienne a quant à lui considérablement augmenté, alors même que la réalisation de l'autoroute permettant l'accès au tunnel du Fréjus n'était pas achevée. La circulation dans cette vallée était alors aussi importante que celle prévue pour 2010. Dans ce contexte particulier, les principaux objectifs de ce programme de recherche étaient les suivants :

- dresser un état des lieux comparatif de la pollution liée au trafic véhiculaire en vallée de Chamonix et de la Maurienne, avant et après la réouverture du tunnel du Mont-Blanc ;
- évaluer les parts respectives des différents types d'émissions : biogéniques et anthropiques (émissions véhiculaires, émissions industrielles, émissions domestiques, feux de végétaux) et déterminer leur variabilité en fonction des conditions environnementales ;
- développer un outil opérationnel de modélisation de la dispersion de la pollution atmosphérique appliqué au cas des vallées alpines, directement exploitable par L'Air de l'Ain et des Pays de Savoie (Air-APS), qui permettrait de réaliser des études de scénario ;
- initier des études d'impact de la pollution dans ces deux vallées, avec l'établissement de cartes d'exposition en fonction des études de scénario.

Dans ce cadre, les objectifs propres à notre étude sur les HAP et de leurs dérivés étaient :

- apporter des données relatives aux niveaux d'exposition de la population à des composés toxiques ;
- évaluer l'influence des sources de combustion en s'intéressant aux contributions relatives de certains HAP caractéristiques ;
- évaluer l'importance des sources secondaires des dérivés des HAP ;
- étudier la partition gaz/particule et la distribution en taille des HAP et de leurs dérivés.

Une dernière campagne de prélèvements a été réalisée au cours de l'été 2004 dans la région de Marseille afin d'une part, de caractériser les HAP et leurs dérivés dans un milieu urbain présentant potentiellement des concentrations en ozone relativement importantes et d'autre part, d'évaluer la réactivité des HAP et donc la formation des dérivés nitrés et oxygénés en présence d'oxydants en fortes concentrations (O_3 , notamment).

2) Prélèvements

Lors de chaque campagne de terrain, deux types de préleveurs ont été utilisés :

- des préleveurs automatiques à haut débit équipés d'une tête de prélèvement PM_{10} (Digitel DA-80 de marque Megatec, débit : $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) permettant de collecter la phase particulaire sur des filtres en quartz (Schleicher & Schuell, $\varnothing 150\text{mm}$), mais aussi la phase gazeuse sur une mousse en polyuréthane (PUF) (Tisch Environmental, longueur : 79 mm). (figure II.1) Avec ce type d'appareil, le pas de prélèvement était de 12 h soit deux prélèvements par jour : 8h/20h et 20h/8h (heure locale).

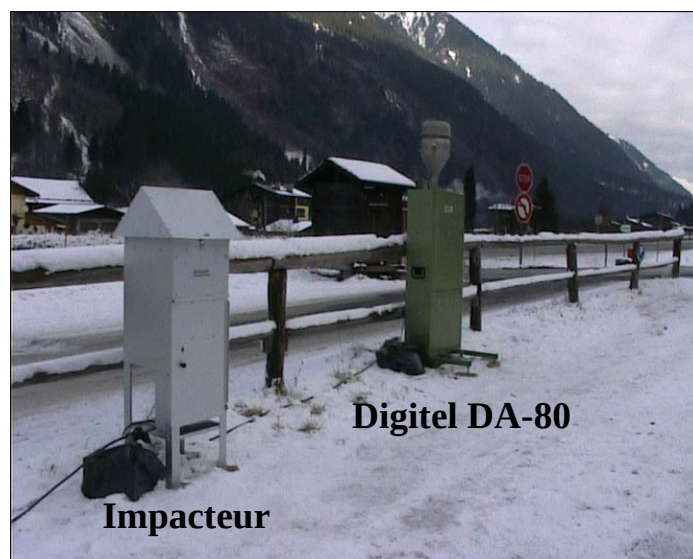


Figure II.1 : Photo des deux types de préleveurs sur site (POVA : hiver 2002-2003).

- des impacteurs en cascade (Graseby Andersen, débit : $35 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) qui permettent de séparer les particules en fonction de leur taille (6 étages, de $50,0 \mu\text{m}$ à $0,39 \mu\text{m}$, plus un filtre total : $0,01\text{-}0,39 \mu\text{m}$) (figure II.1). Les particules sont collectées sur deux types de filtres : pour les étages, des filtres à fentes en quartz (Tisch Environmental, $142 \times 149 \text{ mm}$) et pour le filtre total, un grand filtre rectangulaire en quartz (Whatman QM-A, $203 \times 254 \text{ mm}$) (figure II.2). Le pas de prélèvement était de 24 h et le lancement était quasi-simultané avec celui des DA-80 à 8 h (heure locale).

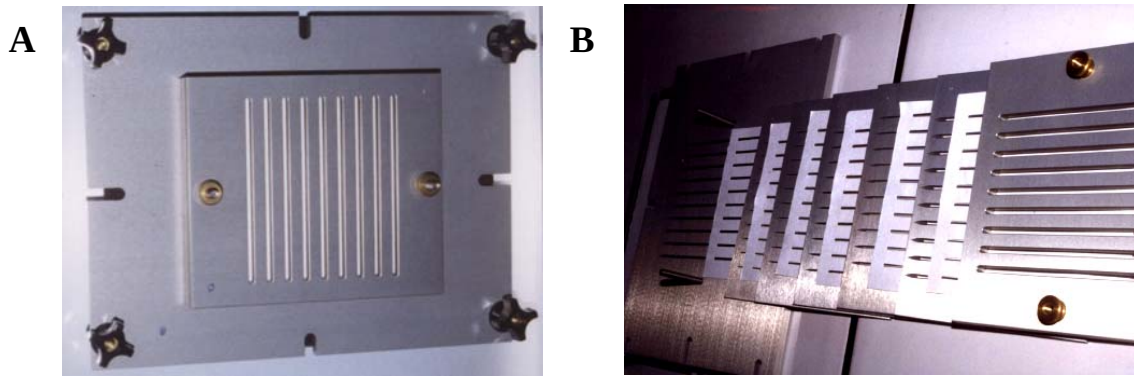


Figure II.2 : Photo de la tête de l'impacteur montée (A) et avec les filtres (B).

Avant leur utilisation pour le prélèvement, les filtres en quartz sont calcinés à 500°C pendant 12 h afin d'éliminer tous les composés organiques qui auraient pu y être présents. Les mousses en polyuréthane (PUF) sont conditionnées au dichlorométhane par extraction liquide pressurisée [Accelerated Solvent Extraction 300 (ASE), Dionex] selon les conditions suivantes : température 90°C, pression 100 bars, temps de chauffage : 5 minutes, palier : 5 minutes, 3 cycles. Après collecte, les filtres sont pliés en quatre (faces impactées l'une contre l'autre) puis placés dans des boîtes de pétri en verre (pré-lavées). Les boîtes de pétri et les PUF montées sur leur support en verre sont ensuite emballées dans du papier aluminium et placées dans des sachets zip[®] opaques. Ainsi conditionnés, les échantillons sont conservés au congélateur à -18°C jusqu'à leur extraction.

3) Extraction des échantillons

Les filtres et les PUF ont été extraits par extraction liquide pressurisée (ASE, Dionex). Le solvant d'extraction était le dichlorométhane (Carlo Erba, grade HPLC). L'extraction des filtres a été réalisée en utilisant l'ASE 200. Avant extraction, les cellules (33 ml), remplies de sable de Fontainebleau (150-210 μm , VWR-Prolabo), sont nettoyées avec un cycle d'extraction (120°C, 140 bars). Les échantillons sont ensuite insérés dans les cellules d'extraction. Le volume mort de chaque cellule est complété par du sable « propre ». Les paramètres du programme d'extraction de l'ASE 200 sont les suivants: température 120°C, pression 140 bars, 3 cycles. Les PUF ont été extraites en utilisant l'ASE 300. Avant extraction, les cellules (66 ml) ont été nettoyées avec un cycle d'extraction (100°C, 100 bars). Les PUF sont enveloppées dans des papiers essuyeurs préalablement nettoyés (Kimwipes, Kimberly-Clark) et sont ensuite insérées dans les cellules d'extraction. Les paramètres du programme extraction de l'ASE 300 sont : température 90°C, pression 100 bars, 3 cycles. Les extraits sont ensuite séparés par pesée en 2 fractions. La première fraction a été utilisée pour l'analyse des HAP par HPLC/Fluorescence UV et la seconde pour l'analyse des nitro-HAP et HAP oxygénés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en mode ionisation chimique négative (GC/NICI-MS).

Ces deux fractions sont ensuite réduites sous flux d'azote (TurboVap II, Zymark) jusqu'à 200 µl ou 500 µl et reprises, respectivement, dans 1 ml d'acétonitrile pour la fraction utilisée pour l'analyse des HAP et dans 1 ml de dichlorométhane pour celle utilisée pour l'analyse des NHAP et OHAP.

4) Analyse des HAP

Deux chaînes analytiques ont été utilisées pour l'analyse des HAP par HPLC/Fluorescence UV. La première - pompe Varian 9012 LC, détecteur fluorimètre Varian 9075, détecteur UV Varian 310 - pour les fortes concentrations et la seconde - pompe Dionex P580, détecteur fluorimètre Dionex RF200 détecteur UV Dionex UVD1705 - pour les faibles teneurs (tableau II.1). Deux colonnes phases inverses (Supelco Supercosil LC-PAH C18, 250 mm × 4,6 mm × 5 µm and Alltech Alltima C8, 250 mm × 4,6 mm × 5 µm), connectées en séries ont été utilisées afin d'avoir une meilleure séparation des HAP. L'élution des composés est réalisée par un gradient de solvant binaire {acétonitrile (Carlo Erba, grade HPLC), eau (Millipore Milli-Q, filtré par un filtre stérile : Millipack, 0,22 µm)}. Le programme d'élution (tableau II.2) démarre avec un mélange initial eau/acétonitrile (70/30 : v/v) maintenu pendant 30 minutes suivi par une montée graduelle de 70 minutes pour atteindre une composition du solvant d'élution de 100% d'acétonitrile. L'éluant à 100% d'acétonitrile est ainsi maintenu pendant 20 minutes. Le débit d'élution est constant et de 1 ml.min⁻¹. Le volume d'injection était de 20 µl et les colonnes thermostatées à 30°C par un four Croco-Cil afin d'avoir une meilleure répétabilité des temps de rétention. Avant utilisation l'acétonitrile est filtré sous vide sur filtre PTFE (Millipore, Ø=47 mm, 0,45 µm). Tous les solvants ont aussi été dégazés par ultrasons afin d'éliminer toute interférence de la part de l'oxygène lors de la détection fluorescente. Les HAP ont été identifiés et quantifiés à des longueurs d'ondes d'excitation et d'émission variables. Neuf paires de longueurs d'ondes en fluorescence (une seule en UV pour l'acénaphthylène, λ=244 nm) ont été utilisées afin d'obtenir une meilleure sélectivité et sensibilité de quantification des HAP (tableau II.3). Chaque HAP a été identifié par comparaison avec des solutions étalons (Supelco) et quantifié par un étalonnage externe en 7 points ($r^2 > 0,99$).

Au final, 17 HAP ont été quantifiés : acénaphthène, acénaphthylène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benz[a]anthracène, chrysène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, benzo[e]pyrène, dibenz[a,h]anthracène, benzo[g,h,i]pérylène, indéno[1,2,3,c,d]pyrène et coronène

Tableau II.1 : Exemples de limites de détection (LDD) et de quantification (LDQ) en fonction du type d'appareil utilisé (en pg injectés).

HAP	Varian ¹		Dionex ²	
	LDD	LDQ	LDD	LDQ
Acénaphthène	400	1200	3	8
Fluorène	300	800	5	15
Acénaphthylène	300	800	6	19
Phénanthrène	200	600	11	34
Anthracène	200	600	4	13
Fluoranthène	200	600	13	41
Pyrène	800	2600	12	38
B[a]A	400	1200	7	23
Chrysène	200	600	4	11
B[e]P	600	1600	20	68
B[b]F	200	700	8	24
B[k]F	120	400	4	13
B[a]P	300	800	3	13
D[a,h]A	400	1200	7	22
B[g,h,i]P	300	1000	5	17
In[1,2,3,c,d]P	600	2000	7	24
Coronène	-	-	12	40

¹ POVA hiver 2002-2003

² POVA été 2003

Tableau II.2 : Gradient d'élution pour la séparation des HAP par HPLC

Temps (mn)	Eau (%)	Acétonitrile (%)
0	70	30
30	45	55
80	0	100
110	0	100
111	70	30
120	70	30

Tableau II.3 : Exemple de programmation des couples de longueurs d'ondes du spectrofluorimètre (Varian).

Temps (mn)	λ Excitation (nm)	λ Emission (nm)	HAP
Initial	280	324	Naphtalène, acénaphthène, fluorène
49,0	252	374	Phénanthrène, anthracène
54,3	288	462	Fluoranthène
56,8	272	392	Pyrène
61,0	270	382	Benz[a]anthracène, chrysène
69,0	302	430	Benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène
79,3	300	420	Dibenz[a,h]anthracène, benzo[g,h,i]pérylène
84,6	300	502	Indeno[1,2,3,c-d]pyrène
90,0	300	444	Coronène

5) Analyse des nitro-HAP et HAP oxygénés

Au cours de ce travail, une méthode d'analyse des NHAP et OHAP a été développée afin de déterminer leurs concentrations atmosphériques. Le détail de cette procédure analytique est présenté dans l'article n°1 intitulé « Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation » et publié dans Journal of Chromatography A (Albinet et al., 2006).

Analyse simultanée des hydrocarbures aromatiques polycycliques oxygénés et nitrés sur le matériau de référence 1649a (poussières urbaines) et sur des échantillons d'air ambiant par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en mode ionisation chimique négative

A. Albinet, E. Leoz-Garziandia, H. Budzinski, E. Villenave

Journal of Chromatography A, 1121, 106-113 (2006)

Résumé :

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont des composés carbonés complexes émis dans l'atmosphère par de nombreux processus de combustion. Ils sont particulièrement étudiés en raison de leurs propriétés toxiques clairement démontrées. Bien que les dérivés nitrés et oxygénés de ces composés semblent plus toxiques que leurs HAP parents, ils sont très peu documentés, et ce en raison du coût et de leur temps d'analyse. Les dérivés des HAP ont pourtant un intérêt particulier en chimie atmosphérique notamment pour le traçage des sources de pollution ainsi que pour la compréhension et l'évaluation de la sous estimation des concentrations atmosphériques des HAP due à leur possible dégradation au cours de leur prélèvement. Dans ce contexte, cette étude a pour objectif de développer une méthode d'analyse de routine par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en mode ionisation chimique négative (GC/NICI-MS) permettant de quantifier 17 NHAP et 9 OHAP présents en faibles concentrations dans l'atmosphère. Cette méthode inclue une étape de purification des échantillons par chromatographie liquide sur cartouche SPE (solid phase extraction). La mise en application de cette procédure sur un matériau de référence (SRM 1649a : poussières urbaines) a donné des résultats concordants avec le peu d'autres données disponibles dans la littérature. Cette méthode analytique a aussi été mise en application sur des échantillons (phase gazeuse et particulaire) collectés lors des campagnes de prélèvements du programme POLLution des Vallées Alpines (POVA). Les concentrations des NHAP observés pour un site rural en période hivernale sont de l'ordre de

0,2-100,0 pg.m^{-3} en phase particulaire et de l'ordre de 0,0-20,0 pg.m^{-3} en phase gazeuse. Les concentrations des OHAP sont de 10 à 100 fois plus importantes (respectivement, 0,1-2,0 et 0,0-1,4 ng.m^{-3} pour la phase particulaire et gazeuse). Ces résultats préliminaires montrent également une bonne corrélation entre les caractéristiques du site de prélèvements et l'origine primaire ou secondaire des composés.



Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography–mass spectrometry with negative ion chemical ionisation

A. Albinet^{a,*}, E. Leoz-Garziandia^{a,*}, H. Budzinski^b, E. Villenave^c

^a Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), Parc technologique Alata BP2, 60550 Verneuil en Halatte, France

^b Laboratoire de Physico- & Toxico Chimie des systèmes naturels (LPTC), UMR 5472 CNRS, Université Bordeaux I, 33405 Talence, France

^c Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM), UMR 5803 CNRS, Université Bordeaux I, 33405 Talence, France

Received 13 February 2006; received in revised form 4 April 2006; accepted 4 April 2006

Available online 8 May 2006

Abstract

This study deals with the development of a routine analytical method using gas chromatography–mass spectrometry with negative ion chemical ionisation (GC/NICI-MS) for the determination of 17 nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) and 9 oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) present at low concentrations in the atmosphere. This method includes a liquid chromatography purification procedure on solid-phase extraction (SPE) cartridge. Application of this analytical procedure has been performed on standard reference material (SRM 1649a: urban dust), giving results in good agreement with the few data available in the literature. The analytical method was also applied on ambient air samples (on both gas and particulate phases) from the French POVA program (Pollution des Vallées Alpines). NPAHs concentrations observed for a rural site during the Winter period are about 0.2–100.0 pg m⁻³ in the particulate phase and about 0.0–20.0 pg m⁻³ in the gas phase. OPAHs present concentrations 10–100 times higher (0.1–2.0 ng m⁻³ and 0.0–1.4 ng m⁻³ for the particulate and the gas phases, respectively). These preliminary results show a good correlation between the characteristics of the sampling site and the compound origins (primary or secondary).

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons; Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons; Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons; Standard reference material; Gas chromatography–mass spectrometry; Negative ion chemical ionisation; Atmospheric pollution

1. Introduction and objectives

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are widespread pollutants. They are emitted in the atmosphere by all the combustion sources and they are present in both the particulate and the gas phases. They have been particularly studied due to their potential carcinogenic and/or mutagenic properties [1]. Both the United States Environment Protection Agency (EPA) and the European Environment Agency now focus on 16 of them as priority pollutants [2,3].

Oxidation PAHs products, such as nitrated PAHs (NPAHs) and oxygenated PAHs (OPAHs), seem to be more toxic than

their related parent PAHs. NPAHs are formed either by nitration during combustion processes or, in the atmosphere, by both gas and heterogeneous phase reactions of PAHs with nitrogen oxides initiated by OH• or NO₃• [4–11]. Similarly to NPAHs, OPAHs are formed either directly during combustion, or by chemical reaction (photo-oxidation) initiated by oxygenated atmospheric oxidants (OH•, O₃, ...) [12,13]. Some of these PAHs derivatives had been identified as having a direct mutagenic potency, contrary to PAHs which require a preliminary enzymatic activation, yielding their high toxicity [14–17]. Their contribution to the mutagenicity of the ambient air particulate total extract was estimated to be about 50%, using the Ames test (mutagenicity on bacteria) [14,18,19]. However, up to 40% of the mutagen potential was attributed to NPAHs and more specifically to nitropyrene, dinitropyrene and nitrohydroxypyrene [14]. Even though the mutagenicity

* Corresponding authors. Tel.: +33 3 44 55 64 59; fax: +33 3 44 55 63 02.

E-mail addresses: alexandre.albinet@gmail.com (A. Albinet), eva.leoz@ineris.fr (E. Leoz-Garziandia).

of OPAHs appear less important on human cells than B[a]P [20,21], their relative high atmospheric concentrations (about 1 ng m^{-3} in the particulate phase) are of primary interest [22–24].

As a result of analytical time consuming and cost, only few data have been reported on the distribution of such compounds in the atmosphere. Unlike PAHs, analyses of PAHs oxidation products generally require several purification and pre-concentration steps. It is particularly true for NPAHs which are present in very low concentrations in the atmosphere (about 100 pg m^{-3} in the particulate phase for the most abundant compounds). Furthermore, no certified values exist for this class of compounds in the US National Institute of Standards and Technology (NIST) standard reference materials (SRMs). Very few studies propose NPAHs concentrations for diesel particulate extract (SRM 1975), diesel particulate matter (SRM 1650a), diesel particulate matter (industrial forlift) (SRM 2975) and urban dust (SRM 1649a) [25–28]. To our knowledge, only three articles report OPAHs concentrations for SRM 1649a (urban dust) and only for quinones [21,28,29]. No data exist for the other SRMs.

The objective of this study was to develop a routine analytical method for the simultaneous quantitative determination of NPAHs and OPAHs in complex environmental matrices, using GC/NICI-MS and to apply this method to the analysis of SRM 1649a (urban dust) and natural ambient air samples (for both gaseous and particulate phases). In order to minimize interferences of polar compounds, a liquid chromatography purification procedure on SPE (solid-phase extraction) cartridge was applied prior to GC/MS analysis.

2. Experimental

2.1. Chemicals

HPLC-grade quality solvents were used. Dichloromethane was purchased from Carlo Erba SDS (Peypin, France). Isooctane and *n*-pentane were from Aldrich (St-Quentin Fallavier, France).

The OPAHs quantified in this study were supplied by Acros Organics, Noisy le Grand, France (1-naphthaldehyde, 9-fluorenone, 9,10-anthraquinone, benzanthrone and benz[a]anthracen-7,12-dione), Aldrich (phenanthren-9-carboxaldehyde) and Chiron, Trondheim, Norway (1,4-anthraquinone, benzo[a]fluoren-11-one, benzo[b]fluoren-11-one).

NPAHs were purchased from Carlo Erba SDS (2-nitrofluoranthene), Acros Organics (1-nitronaphthalene, 6-nitrochrysene), Aldrich (9-nitroanthracene), Chiron (2-nitropyrene, 4-nitropyrene, 1,8-dinitropyrene) and Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Germany (2-nitronaphthalene, 2-nitrofluorene, 3-nitrofluoranthene, 9-nitrophenanthrene, 3-nitrophenanthrene, 1-nitropyrene, 7-nitrobenz[a]anthracene, 1,3-dinitropyrene, 1,6-dinitropyrene and 6-nitrobenzo[a]pyrene). These chemicals were used to prepare calibration standards for the determination of response factors.

Deuterium-labelled NPAHs from Chiron ($[\text{2H}_9]$ 2-nitrofluorene, $[\text{2H}_9]$ 3-nitrofluoranthene and $[\text{2H}_9]$ 6-nitrochrysene)

and CDN Isotopes, Pointe-Claire, Canada ($[\text{2H}_9]$ 1-nitronaphthalene) were used as internal standards.

SRM1649a, a reissue of SRM1649 with updated certified and reference concentration values, was prepared from atmospheric particulate material collected in Washington, DC, USA in the late 1970s, using a baghouse collector specially designed for this purpose [30]. Detailed information on the sample collection and preparation have already been detailed in a previous paper [31].

Ambient air samples come from the sampling campaigns of the French POVA program (Pollution des Vallées Alpines). Details of the sampling campaigns are fully described in ref. [32]. Briefly, samples have been collected for two weeks during the Winter 2002–2003 and the Summer 2003 in two French alpine valleys (Chamonix and Maurienne valleys) after the reopening of the “Tunnel du Mont Blanc” to international traffic (which was closed for 3 years after a large accident in March 1999). Both ambient air particulate (on quartz filter) and gas (on PUF polyurethane foams) phases were sampled using modified high volume samplers equipped with PM_{10} head (Megatec Digitel DA-80, $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) in order to determine parent PAHs and PAHs derivative concentrations. Results on PAHs concentrations and details on the analytical procedure used for their analysis (HPLC with fluorescence/UV detection) are presented elsewhere [33].

2.2. Extraction and purification

Filters and SRM 1649a urban dust material (approximately 100 or 50 mg, three replicates of each) were extracted by pressurised liquid extraction (PLE; Dionex trade name ASE for accelerated solvent extraction) with a Dionex ASE 200 system. PUFs were extracted using Dionex ASE 300 system. In both cases, dichloromethane was used as extraction solvent. ASE 200 program parameters were: temperature at 120°C , pressure at 140 bar, heat time at 6 min and static time at 6 min, for three cycles. ASE 300 program parameters were: temperature at 90°C , pressure at 100 bar, heat time at 5 min and static time at 6 min, for three cycles. Extracts were evaporated under a nitrogen stream (Zymark Turbovap II) down to a volume of $500 \mu\text{l}$ and adjusted to 1 ml with dichloromethane.

All samples and blanks were purified using a liquid chromatography purification procedure on SPE cartridge. This procedure was adapted from a protocol previously developed by Mazeas and Budzinski [34]. Organic extracts were eluted through an alumina SPE cartridge (Extract-Clean, Alltech, Templemars, France) with 9 ml of dichloromethane in order to remove all macromolecules and polar interfering compounds. Then, a second purification on silica SPE cartridge (Extract-Clean, Alltech) was performed to separate the alkane fraction from the aromatic one in order to keep a clean GC/MS injection port. Alkanes were eluted with 1 ml of *n*-pentane, then the aromatic compounds were collected with 9 ml of a (65/35, v/v) *n*-pentane/dichloromethane mixture. Finally, after reconcentration to dryness under an argon stream, residues were dissolved in $60 \mu\text{l}$ of dichloromethane.

2.3. Analysis

NPAHs and OPAHs were analysed by GC/MS in the NICI mode. The column used for analyses was a 5% phenyl-substituted methylpolysiloxane (DB-5MS, 30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 µm film thickness, J&W Scientific, USA). This column was adopted because of its capacity to well separate 6-nitrobenzo[a]pyrene from 1-nitrobenzo[e]pyrene ($m/z = 297$) [27], the first being a degradation product of benzo[a]pyrene. This latter PAHs being the reference compound used to evaluate the potential global PAHs toxicity, it is thus very important to quantify its nitrocongener, formed in the atmosphere and also perhaps during the sampling. By contrast, it should be noted that separation of both isomers of nitrofluoranthene (2- and 3-nitrofluoranthene) will not be separated using this column. Analyses were performed using a Perkin-Elmer Clarus 500 gas chromatograph coupled to a Perkin-Elmer Turbomass Gold mass spectrometer. Program settings were as follows: cool splitless injection mode in order to not to degrade NPAHs (injector temperature from 40 to 320 °C), transfer line at 300 °C and constant gas flow through column of 1.2 ml min⁻¹. The oven temperature program was as follows: initial temperature at 60 °C for 2 min; 45 °C min⁻¹ to 150 °C for 5 min; 5 °C min⁻¹ to 300 °C for 7 min. Total run time was 46 min. The volume injected varied from 0.5 to 2 µl depending on the sample load. MS parameters are described as follows: source temperature 150 °C, electron energy 45 eV; methane was used as the reagent gas for NICI.

The mass spectrometer was run in selective ion monitoring mode (inter-channel delay: 0.01 s; span: 0.1). Monitored ions and associated deuterium labelled NPAHs internal standards are shown in Table 1.

3. Results and discussion

3.1. Detection limits and recovery levels

A total of 17 NPAHs and 9 OPAHs were separated and identified for quantification. Analytes were identified by comparison of retention times using standards. Quantification of NPAHs and OPAHs was based on a daily seven-point calibration curve ($r^2 > 0.99$). For instance, Figs. 1 and 2 present, respectively, the reconstituted GC/MS total ion chromatogram for OPAHs and the GC/MS profiles of SIM of molecular ions in a particulate ambient air sample from the POVA research program.

The limits of detection (LODs), defined as the lowest concentration differing significantly from zero ($S/N = 3$), fall in the range value of 0.01–2.60 pg and of 0.03–0.07 pg for injected OPAHs (9-fluorenone–1,4-anthraquinone) and injected NPAHs (3-nitrophenanthrene–6-nitrobenzo[a]pyrene), respectively. The limits of quantification (LOQs), defined as the lowest concentration of the compound than can be determined ($S/N = 10$), fall in the range values of 0.03–8.60 pg of injected OPAHs and of 0.12–0.24 pg of injected NPAHs. Recovery factors (RFs) of the entire analytical procedure ($n = 9$) ranged, for NPAHs, from 14%

Table 1
Selected ion monitoring conditions for OPAHs and NPAHs

Compound	Monitored ions (m/z)	Dwell time (s)	Labelled NPAHs internal standard	Monitored ions (m/z)	Dwell time (s)
OPAHs					
1-Naphthaldehyde	156	0.08	[² H ₉]1-Nitronaphthalene	180	0.04
9-Fluorenone	180	0.04	[² H ₉]1-Nitronaphthalene	180	0.04
9-Phenanthrenecarboxaldehyde	206	0.08	[² H ₉]2-Nitrofluorene	220	0.08
9,10-Anthraquinone	208	0.04	[² H ₉]2-Nitrofluorene	220	0.08
1,4-Anthraquinone	208	0.04	[² H ₉]2-Nitrofluorene	220	0.08
Benzo[a]fluorenone	230	0.04	[² H ₉]3-Nitrofluoranthene	256	0.08
Benzo[b]fluorenone	230	0.04	[² H ₉]3-Nitrofluoranthene	256	0.08
Benzanthrone	230	0.04	[² H ₉]3-Nitrofluoranthene	256	0.08
Benz[a]anthracen-7,12-dione	258	0.08	[² H ₉]3-Nitrofluoranthene	256	0.08
NPAHs					
1-Nitronaphthalene	173	0.08	[² H ₉]1-Nitronaphthalene	180	0.04
2-Nitronaphthalene	173	0.08	[² H ₉]1-Nitronaphthalene	180	0.04
2-Nitrofluorene	211	0.08	[² H ₉]2-Nitrofluorene	220	0.08
9-Nitroanthracene	223	0.04	[² H ₉]2-Nitrofluorene	220	0.08
9-Nitrophenanthrene	223	0.04	[² H ₉]2-Nitrofluorene	220	0.08
3-Nitrophenanthrene	223	0.04	[² H ₉]2-Nitrofluorene	220	0.08
3 + 2-Nitrofluoranthene ^a	247	0.08	[² H ₉]3-Nitrofluoranthene	256	0.08
4-Nitropyrene	247	0.08	[² H ₉]3-Nitrofluoranthene	256	0.08
1-Nitropyrene	247	0.08	[² H ₉]3-Nitrofluoranthene	256	0.08
2-Nitropyrene	247	0.08	[² H ₉]3-Nitrofluoranthene	256	0.08
7-Nitrobenz[a]anthracene	273	0.08	[² H ₉]6-Nitrochrysene	284	0.08
6-Nitrochrysene	273	0.08	[² H ₉]6-Nitrochrysene	284	0.08
1,3-Dinitropyrene	292	0.04	[² H ₉]6-Nitrochrysene	284	0.08
1,6-Dinitropyrene	292	0.04	[² H ₉]6-Nitrochrysene	284	0.08
1,8-Dinitropyrene	292	0.04	[² H ₉]6-Nitrochrysene	284	0.08
6-Nitrobenzo[a]pyrene	297	0.08	[² H ₉]6-Nitrochrysene	284	0.08

^a The separation of these two isomers could not be achieved on the 5% phenyl-substituted methylpolysiloxane phase.

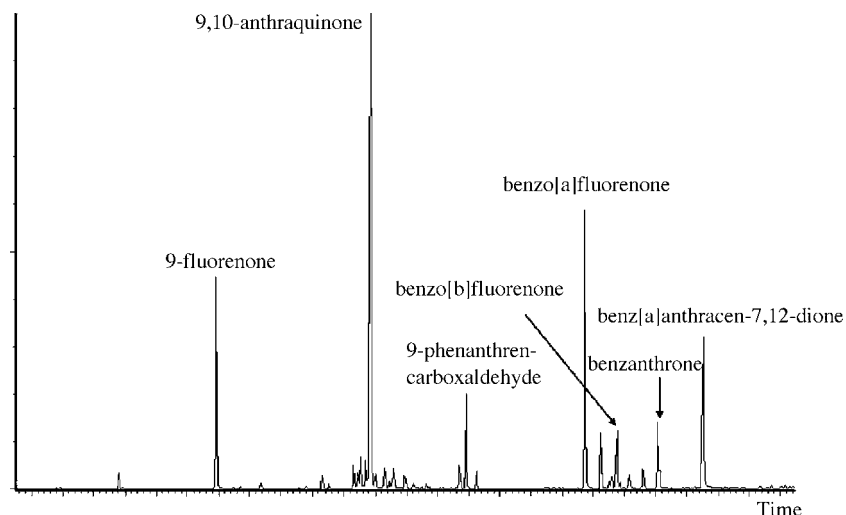


Fig. 1. Reconstituted GC/MS total ion chromatogram for OPAHs in particulate ambient air sample.

for 1-nitronaphthalene to 84% for 7-nitrobenz[a]anthracene and varied, for OPAHs, from 5% for 1-naphthaldehyde to 83% for benzo[b]fluorenone. Results were corrected according to these recovery factors. Recoveries were strongly dependent on the solvent mixture used in the second step of the purification procedure. Finally, the mixing ratio used was the best compromise found to give acceptable recoveries for both NPAHs and OPAHs. Recoveries for the most volatile compounds (1-nitronaphthalene, 2-nitronaphthalene and 1-naphthaldehyde) were relatively poor (RFs < 50%). However, taking into account the lack of information for these three compounds in ambient air, results were considered as preliminary but interesting as they provide an order of magnitude of their concentrations in the reference material and in the ambient air samples.

3.2. OPAHs concentrations in air particulate reference material

The quantitative results concerning OPAHs measured by GC/NICI-MS in SRM 1649a (urban dust) are listed in Table 2. Concentrations measured for the same compounds in previous studies are also reported in the same Table. Excluding the values for 9-fluorenone and 9,10-anthraquinone from Fernandez and Bayona [28], OPAHs concentrations measured in this work are in the same order of magnitude than most of the previously reported studies: values given for instance for 9,10-anthraquinone by Durant et al. [21] and Cho et al. [29] are very close to those measured in this work. 1,4-anthraquinone is the only compound that has not been detected in this material and benz[a]anthracen-7,12-dione appears to be the most abundant OPAHs.

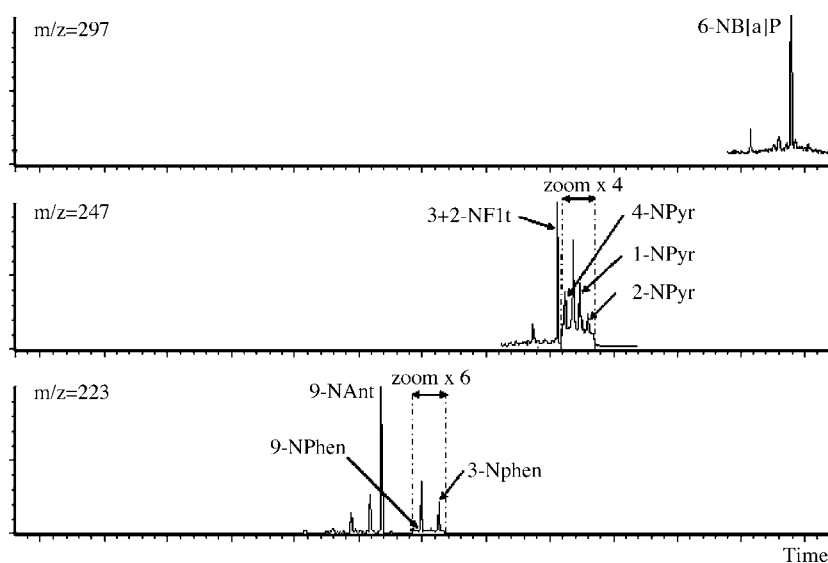


Fig. 2. SIM chromatograms using molecular ions in particulate ambient air sample. $m/z = 223$: 9-NAnt: 9-nitroanthracene; 9-NPhen: 9-nitrophenanthrene; 3-NPhen: 3-nitrophenanthrene – $m/z = 247$: 3 + 2-NF1t: 3 + 2-nitrofluoranthene; 4-NPyr: 4-nitropyrene; 1-NPyr: 1-nitropyrene; 2-NPyr: 2-nitropyrene – $m/z = 297$: 6-NB[a]P: 6-nitrobenzo[a]pyrene.

Table 2
OPAHs concentrations (ng g⁻¹) in SRM 1649a (urban dust)

OPAHs	This work ^a	Fernandez and Bayona [28] ^b	Durant et al. [21] ^c	Cho et al. [29] ^d
1-Naphthaldehyde	199 (59) ^e	–	–	–
9-Fluorenone	1110 (139)	300 (30)	1600 (110)	–
9-Phenanthrenecarboxaldehyde	247 (33)	–	–	–
9,10-Anthraquinone	2238 (363)	220 (40)	2700 (120)	2030 (192)
1,4-Anthraquinone	nd ^f	–	–	–
Benzo[a]fluorenone	3512 (284)	1890 (300)	1900 (210)	–
Benzo[b]fluorenone	4845 (812)	1570 (20)	5010 (470)	–
Benzanthrone	3715 (872)	1310 (20)	4500 (340)	–
Benz[a]anthracen-7,12-dione	8459 (797)	7465 (1100)	2400 (250)	–

^a GC/NICI-MS (5% phenyl phase), *n* = 6.

^b OPAHs values reported in [28], using GC/EI-MS (5% phenyl phase) after fractionation by GPC (gel permeation chromatography) and NP-LC (normal phase liquid chromatography), *n* = 1.

^c OPAHs values reported in [21], using GC/EI-MS (5% phenyl phase) after fractionation by gravity column chromatography and HPLC (high performance liquid chromatography), *n* = 1 (3 injections).

^d OPAHs values reported in [29], using GC/EI-MS (5% phenyl phase) after derivatization, *n* = 12.

^e Mean concentration (standard deviation).

^f Not detected.

3.3. NPAHs concentrations in air particulate reference material

Results for selected NPAHs in SRM 1649a (urban dust) measured in this study and those previously reported in the literature are compared in Table 3. Concentration values measured in this study are generally in good agreement within a range of 8–45% (excluding Environment Canada data). The agreement for other compounds like 2-nitropyrene, 7-nitrobenz[a]anthracene and 6-nitrochrysene, is less obvious (65–215%).

3.4. Application to ambient air samples

The proposed method was applied for the analysis of OPAHs and NPAHs in ambient air samples collected during the POVA research program. As an example, atmospheric concentrations measured during the Winter 2002–2003 (from 01/24/03 to 01/30/03) at a rural site in the Maurienne valley (at Sollières, 1373 m) are presented in Table 4.

Among all the 17 NPAHs and 9 OPAHs measured, only the 1,4-anthraquinone was not detected in the particulate phase. Due

Table 3
NPAHs concentrations (ng g⁻¹) in SRM 1649a (urban dust)

NPAHs	This work ^a	Bamford et al., 2003 ^b	Chiu and Miles, [25] ^c	Intercomparison exercise study	
				NIST ^d	Environment Canada ^e
1-Nitronaphthalene	12.5 (2.6) ^f	6.8 (0.3)	–	–	–
2-Nitronaphthalene	12.0 (2.4)	10.0 (0.5)	–	–	–
2-Nitrofluorene	<0.4	<5	<2	–	–
9-Nitroanthracene	39.1 (4.2)	35.9 (0.6)	34.0 (1.0)	33.9 (0.9)	6.4 (0.9)
9-Nitrophenanthrene	1.9 (0.5)	1.7 (0.1)	<2	–	–
3-Nitrophenanthrene	34.0 (3.4)	22.0 (0.6)	–	–	–
3 + 2-Nitrofluoranthene	316.1 (47.4)	286.5 (32.8)	315.0 (29.0)	334.8 (15.8)	225.0 (20.0)
4-Nitropyrene	6.0 (0.9)	5.5 (0.6)	–	–	–
1-Nitropyrene	104.5 (6.4)	71.5 (5.1)	78.0 (8.0)	79.5 (3.5)	60.8 (1.1)
2-Nitropyrene	190.0 (51.4)	24.4 (4.0)	–	–	–
7-Nitrobenz[a]anthracene	11.1 (7.2)	35.1 (3.6)	25.0 (1.0)	29.5 (0.7)	19.3 (0.9)
6-Nitrochrysene	1.8 (0.3)	4.4 (0.2)	3.0 (0.6)	<5	3.9 (0.1)
1,3-Dinitropyrene	<4	<2	<10	–	–
1,6-Dinitropyrene	<3	<4	<10	–	–
1,8-Dinitropyrene	<4	<2	<10	–	–
6-Nitrobenzo[a]pyrene	25.0 (6.7)	<40	<0.8	<5	122.0 (9.0)

^a GC/NICI-MS (5% phenyl phase), *n* = 6.

^b NPAHs values reported in [27], using GC/NICI-MS (50% phenyl phase), *n* = 3.

^c NPAHs values reported in [25], using GC/HRMS (high resolution mass spectrometry) (5% phenyl phase), *n* = 3.

^d NPAHs values reported by NIST [35] using GC/MS (50% phenyl phase), *n* = 3.

^e NPAHs values reported in [35], using GC/MS (5% phenyl phase), *n* = 3.

^f Mean concentration (standard deviation).

Table 4

Average atmospheric OPAHs (ng m^{-3}) and NPAHs (pg m^{-3}) concentrations at Sollières (rural site, 1373 m, Maurienne Valley, 7 sampling days of 12 h, Winter 2002–2003, $n = 13$)

Compound	Particulate phase	Gas phase
OPAHs		
1-Naphthaldehyde	0.13 (0.00–0.52) ^a	1.43 (0.00–4.42)
9-Fluorenone	1.38 (0.35–4.72)	1.23 (0.00–5.06)
9-Phenanthrenecarboxaldehyde	0.15 (0.02–0.38)	0.00 (0.00–0.00)
9,10-Anthraquinone	2.18 (0.15–9.93)	0.01 (0.00–0.06)
1,4-Anthraquinone	nd ^b	nd
Benzo[a]fluorenone	0.60 (0.03–3.69)	0.00 (0.00–0.00)
Benzo[b]fluorenone	0.56 (0.02–3.58)	0.00 (0.00–0.00)
Benzanthrone	0.46 (0.02–2.97)	0.00 (0.00–0.00)
Benz[a]anthracen-7,12-dione	0.42 (0.03–3.03)	0.00 (0.00–0.00)
NPAHs		
1-Nitronaphthalene	3.8 (0.0–12.2)	22.0 (0.0–60.4)
2-Nitronaphthalene	1.8 (0.5–3.2)	14.7 (0.0–33.6)
2-Nitrofluorene	0.2 (0.0–2.0)	nd
9-Nitroanthracene	105.5 (2.5–626.5)	2.1 (0.0–17.8)
9-Nitrophenanthrene	0.4 (0.0–0.8)	0.0 (0.0–0.1)
3-Nitrophenanthrene	3.2 (0.2–1.54)	0.0 (0.0–0.1)
3 + 2-Nitrofluoranthene	76.7 (8.0–538.8)	0.0 (0.0–0.1)
4-Nitropyrene	6.1 (0.5–22.9)	0.0 (0.0–0.2)
1-Nitropyrene	10.6 (2.7–28.9)	0.0 (0.0–0.2)
2-Nitropyrene	67.1 (6.7–403.2)	0.3 (0.0–4.4)
7-Nitrobenz[a]anthracene	15.3 (0.0–154.1)	0.0 (0.0–0.5)
6-Nitrochrysene	0.6 (0.2–2.4)	nd
1,3-Dinitropyrene	3.7 (0.0–27.7)	nd
1,6-Dinitropyrene	1.3 (0.0–4.4)	nd
1,8-Dinitropyrene	9.5 (0.0–27.2)	nd
6-Nitrobenzo[a]pyrene	8.6 (0.0–93.4)	nd

^a Mean concentration (min–max).

^b Not detected.

to the very low ambient temperature during the sampling [average T ($^{\circ}\text{C}$) ($\pm 1\sigma$) = -4.3 (± 3.7)], the heaviest NPAHs (from 6-nitrochrysene to 6-nitrobenzo[a]pyrene) were not detected in the gas phase (neither 2-nitrofluorene and 1,4-anthraquinone).

OPAHs and NPAHs with less than two aromatic cycles are principally present in the gas phase or partitioned between both phases (about 85% in the gas phase for 1-naphthaldehyde, 1- and 2-nitronaphthalene and about only 45% for 9-fluorenone).

9,10-Anthraquinone and 9-fluorenone are the prevalent OPAHs in the particulate phase. 9-Nitroanthracene is the predominant NPAHs in the particles following by the 3+2-nitrofluoranthene and the 2-nitropyrene. This latter compound is a gas-phase reaction product commonly used as a tracer of atmospheric photochemical reaction [36–38]. The abundance of this compound, combined with the low concentration of 1-nitropyrene (direct emissions tracer [36–38]), indicates a large distance from the pollution sources.

Owing to a lack of data in the literature, no direct comparison of the average concentration levels for all the OPAHs and NPAHs quantified in this work has been possible (same sampling season and similar sampling site characteristics). Nevertheless, concentrations of individual OPAHs and NPAHs such as 9,10-anthraquinone, 9-fluorenone, 1- and 2-nitropyrene have been compared with those measured in few previous other studies.

Considering the site of Sollières, which is a rural site, NPAHs and OPAHs average concentration levels observed are relatively important. In the Winter period, similar levels of 9-fluorenone (6.90 ng m^{-3}), found in both gas and particulate phases in Minneapolis, and of 9,10-anthraquinone (1.0 ng m^{-3}), measured in particulate matter samples collected in Alger, were reported in refs. [39] and [40], respectively. Comparable levels of 2-nitropyrene were also reported, during the Winter period, in big urban areas like Napoli (60.0 pg m^{-3}) and São Paulo (42 pg m^{-3}) [36,41]. Considering the distance from combustion sources, levels of 1-nitropyrene are about 10 times lower than those measured in urban sites (Napoli: 99.0 pg m^{-3} , São Paulo: 99.0 pg m^{-3} , Firenze: 130.0 pg m^{-3} , Birmingham: 90.0 pg m^{-3}) [36,41–43].

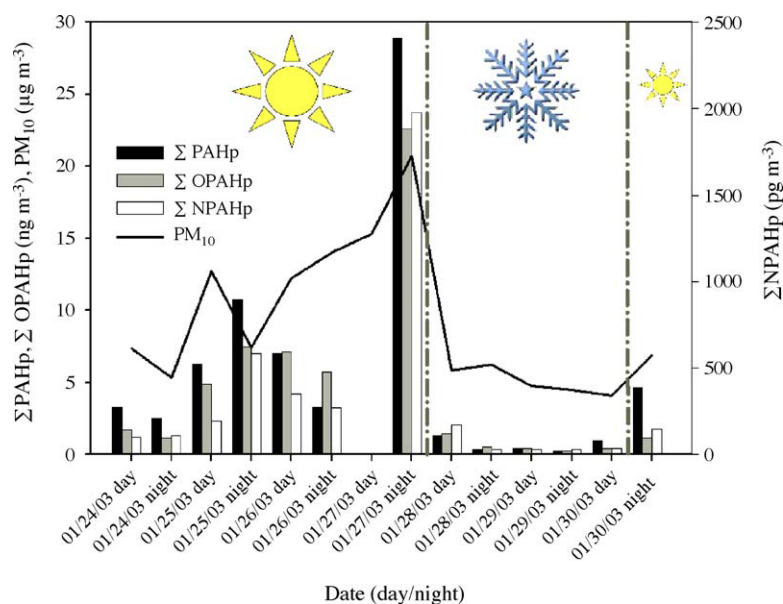


Fig. 3. Weekly variations of Σ PAHp, Σ OPAHp, Σ NPAHp and PM_{10} concentrations (see Section 3).

Fig. 3 shows the weekly variations of Σ PAHp, Σ OPAHp and Σ NPAHp defined as the sum of the concentrations of PAHs, OPAHs and NPAHs mainly present in the particulate phase. This may concern PAHs with more than three aromatic cycles (from benz[a]anthracene to indeno[1,2,3-cd]pyrene) and NPAHs or OHAPs with more than two rings. During the sampling week, three successive meteorological events were encountered: an anticyclonic period, strong snowfalls, following by a new anticyclonic period. During anticyclonic periods, the total PAHs concentration has increased, probably due to an accumulation process. Then, the strong snowfall has induced a decrease of the total PAHs concentration by wet deposition. This hypothesis is in good agreement with the evolution of the amounts of PM₁₀ aerosols followed during the same period at the same site. Moreover, variations of Σ OPAHp and Σ NPAHp are consistent with the evolution of Σ PAHp and of the PM₁₀ and validate the quantification method used for these compounds present at low concentrations in ambient air samples.

4. Conclusion

An analytical method has been especially developed for the simultaneous determination of 17 NPAHs and 9 OPAHs at very low concentration levels. Despite the large differences between the NPAHs and OPAHs concentration ranges (one to two orders of magnitude), this method is easy to apply and allows a routine quantification of ambient air NPAHs and OPAHs within a single analysis.

Studying PAHs derivatives appears very important considering their high mutagen capacity and the possible underestimation of the effect of the PAHs chosen in Europe as a reference, namely the benzo[a]pyrene, which may be potentially chemically degraded during high-volume air sampling [44,45].

The analytical procedure was applied to both gas and particulate samples collected during the POVA research program. Preliminary results obtained at Sollières show a good correlation between primarily or secondary compounds and the characteristics of the rural sampling site. Measurements obtained for both NPAHs and OPAHs and resulting from the POVA campaigns carried out after the reopening of the “Tunnel du Mont Blanc” to the international traffic (Winter 2002–2003 and Summer 2003 campaigns) will be published in a future paper.

Acknowledgements

The authors wish to thank the French Ministry of Ecology and Sustainable Development (MEDD) and the ADEME agency for financial support. A.A. wishes to thank Yoann Fagault for his greeting in his laboratory, Karine Moirez for PAHs analysis, Amandine Fievet for PAHs sampling, and finally Jean-Luc Jaffrezzo and all the POVA team.

References

- [1] Overall Evaluations of Carcinogenicity—an Updating of IARC monographs, IARC, Lyon, 1987.
- [2] L.H. Keith, W.A. Telliard, Environ. Sci. Technol. 13 (1979) 416.

- [3] Eur. Offic. J. L23 (26 January 2005) 3; European Union, Brussels, 2005.
- [4] J. Arey, B. Zielinska, R. Atkinson, A.M. Winer, T. Ramdhal, J.N. Pitts Jr., Atmos. Environ. 20 (1986) 2239.
- [5] R. Atkinson, S.M. Aschmann, J. Arey, P.L. Carter, Int. J. Chem. Kinet. 21 (1989) 801.
- [6] R. Atkinson, S.M. Aschmann, J. Arey, B. Zielinska, D. Schuetzle, Atmos. Environ. 23 (1989) 2679.
- [7] R. Atkinson, J. Arey, B. Zielinska, S.M. Aschmann, Int. J. Chem. Kinet. 22 (1990) 999.
- [8] R. Atkinson, J. Arey, Environ. Health Perspect. 102 (1994) 117.
- [9] D. Helmig, W.P. Harger, Sci. Total Environ. 148 (1994) 11.
- [10] J. Sasaki, S.M. Aschmann, E.S.C. Kwok, R. Atkinson, J. Arey, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 3173.
- [11] Environmental Health Criteria 229, Selected nitro- and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons, WHO library, available at <http://whqlibdoc.who.int/ehc/WHO.EHC.229.pdf>, 2003.
- [12] J.T. Barbas, M.E. Sigman, R. Dabestani, Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 1776.
- [13] J.O. Allen, N.M. Dookeran, K. Taghizadeh, A.L. Lafleur, K.A. Smith, A.F. Sarofim, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 2064.
- [14] D. Schuetzle, Environ. Health Perspect. 47 (1983) 65.
- [15] T. Enya, H. Suzuki, T. Watanabe, T. Hirayama, Y. Hisamatsu, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 2772.
- [16] M.P. Hannigan, G.R. Cass, B.W. Penman, C.L. Crespi, A.L. Lafleur, W.F. Busby Jr., W.G. Thilly, B.R.T. Simoneit, Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 3502.
- [17] J. Lewtas, M. Nishioka, B. Peterson, Int. J. Environ. Anal. Chem. 39 (1990) 245.
- [18] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts Jr., Atmospheric Chemistry: Fundamental and Experimental Techniques, Wiley-Interscience, 1986.
- [19] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts Jr., Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Wiley-Interscience, 2000.
- [20] J.L. Durant, W.F. Busby Jr., A.L. Lafleur, B.W. Penman, C.L. Crespi, Mutat. Res. 371 (1996) 123.
- [21] J.L. Durant, A.L. Lafleur, E.F. Plummer, K. Taghizadeh, W.F. Busby, W.G. Thilly, Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 1894.
- [22] N.K. Wilson, T.R. McCurdy, J.C. Chuang, Atmos. Environ. 29 (1995) 2575.
- [23] E. Leoz-Garziandia, V. Tatry, P. Carlier, Polycyclic Aromat. Compd. 20 (2000) 245.
- [24] J. Schnelle-Kreis, I. Gebefugi, G. Welzl, T. Jaensch, A. Kettrup, Atmos. Environ. 35 (2001) 71.
- [25] C. Chiu, W. Miles, Polycyclic Aromat. Compd. 9 (1996) 307.
- [26] D.Z. Bezabeh, H.A. Bamford, M.M. Schantz, S.A. Wise, Anal. Bioanal. Chem. 375 (2003) 381.
- [27] H.A. Bamford, D.Z. Bezabeh, M.M. Schantz, S.A. Wise, J.E. Baker, Chemosphere 50 (2003) 575.
- [28] P. Fernandez, J.M. Bayona, J. Chromatogr. 625 (1992) 141.
- [29] A.K. Cho, E. Di Stefano, Y. You, C.E. Rodriguez, D.A. Schmitz, Y. Kumagai, A.H. Miguel, A. Eiguren-Fernandez, T. Kobayashi, E. Avol, J.R. Froines, Aerosol Sci. Technol. 38 (2004) 68.
- [30] Certificate of analysis, Standard Reference Material (SRM) 1649a, Urban Dust, US National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD, 2001.
- [31] D.L. Poster, M.M. Schantz, S.A. Wise, M.G. Vangel, Fresenius J. Anal. Chem. 363 (1999) 380.
- [32] J.-L. Jaffrezzo, A. Albinet, G. Aymoz, J.-L. Besombes, B. Bonsang, G. Brulfert, D. Chapuis, P. Chazette, C. Chemel, J.-P. Chollet, A. Colomb, P. Couvert, J. Cozic, E. Fréjafon, S. Geffroy, R. Greenwald, V. Jacob, C. Lambert, B. Jouve, E. Leoz-Garziandia, N. Marchand, P. Masclet, P.E. Perros, J. Rimetz, H. Villard, Atmos. Chem. Phys., submitted for publication.
- [33] A. Albinet, E. Leoz-Garziandia, J.-L. Besombes, N. Marchand, J.-L. Jaffrezzo, Atmos. Environ., in preparation.
- [34] L. Mazeas, H. Budzinski, Int. J. Environ. Anal. Chem. 82 (2002) 157.
- [35] M.M. Schantz, S.A. Wise, J. Lewtas, Intercomparison exercise program for organic contaminants in PM_{2.5} air particulate matter: description and

- results for intercomparison exercise I, NIST Internal Report, Gaithersburg, MD, 2003.
- [36] P. Ciccioli, A. Cecinato, E. Brancaleoni, F. Massimiliano, P. Zucchini, A.H. Miguel, P.C. Vasconcellos, *J. Geophys. Res.* 101 (1996) 19567.
- [37] A. Cecinato, R. Mabilia, F. Marino, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 5061.
- [38] A. Feilberg, M.W.B. Poulsen, T. Nielsen, Henrik Skov, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 353.
- [39] S.B. Hawthorne, D.J. Miller, J.J. Langenfeld, M.S. Krieger, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 2251.
- [40] N. Yassaa, B.Y. Meklati, A. Cecinato, F. Marino, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 306.
- [41] P. Ciccioli, A. Cecinato, E. Brancaleoni, M. Frattoni, P. Zucchini, P. De Castro Vasconcellos, *Ann. Chim.* 85 (1995) 455.
- [42] M. Berlincioni, G. Croce, F. Ferri, N. Iacovella, C. La Rocca, M. Lolini, A. Megli, M. Pupp, L. Rizzi, L. Turrio Baldassarri, A. di Domenico, *Fresenius Environ. Bull.* 4 (1995) 169.
- [43] M. Dimashki, S. Harrad, R.M. Harrison, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 2459.
- [44] M. Tsapakis, E.G. Stephanou, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 4935.
- [45] M. Goriaux, B. Jourdain, H. Wortham, B. Temine, J.-L. Besombes, N. Marchand, A. Albinet, E. Leoz-Garziandia, *Environ. Sci. Technol.*, submitted for publication.

CHAPITRE III : ARTICLES

Ce chapitre regroupe sept articles, soumis ou prochainement soumis pour publication dans diverses revues scientifiques. Ils permettent de présenter et de discuter des différents résultats obtenus lors de ce travail de doctorat. Chaque article est rédigé en langue anglaise mais est ici précédé d'un résumé en français.

Le premier article (article n°2) présente en détail le programme de recherche POVA, ses objectifs, son déroulement, les moyens mis en oeuvre ainsi que quelques résultats importants.

Le deuxième article (article n°3) porte sur un sujet annexe à ce travail de doctorat. En effet, nous avons apporté notre contribution, avec le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME, Université de Savoie), à une étude menée par le Laboratoire Chimie et Environnement (LCE, Université de Provence) et notamment par Mathieu Goriaux (Goriaux, 2006) sur la comparaison entre les systèmes de prélèvements conventionnels des HAP et un système muni d'un tube dénudeur en amont du filtre de collecte des particules.

Le troisième article (article n°4) s'inscrit dans cette même thématique du prélèvement des HAP et de leurs dérivés et propose des précautions à prendre afin de s'affranchir au mieux des artefacts de prélèvements qui peuvent exister.

Les quatrième et cinquième articles (articles n°5 et 6) présentent les résultats sur les concentrations, l'étude des sources primaires et/ou secondaires, la partition gaz/particule et la distribution selon la taille des particules des NHAP et OHAP obtenus lors des campagnes de terrain du programme POVA.

Les sixième et septième articles (article 7 et 8) présentent les résultats sur les concentrations, l'étude des sources et la distribution selon la taille des particules des HAP, NHAP et OHAP obtenus lors de la campagne de prélèvements réalisée dans la région de Marseille.

Le programme POVA "POllution des vallées alpines" : présentation générale et quelques résultats importants

J.-L. Jaffrezo, A. Albinet, G. Aymoz, J.-L. Besombes, B. Bonsang, G. Brulfert, D. Chapuis, P. Chazette, C. Chemel, J.-P. Chollet, A. Colomb, P. Couvert, J. Cozic, E. Fréjafon, S. Geffroy, R. Greenwald, V. Jacob, C. Jambert, B. Jouve, E. Leoz-Garziandia, N. Marchand, P. Masclet, P.E. Perros, J. Rimetz et H. Villard

En préparation pour Atmospheric Chemistry and Physics

Résumé :

La qualité de l'air dans les régions montagneuses telles que les Alpes dépend de plusieurs paramètres physiques propres à la topographie locale dont le regroupement spatial des sources d'émissions dans ces vallées étroites et les processus dynamiques atmosphériques spécifiques créés par les pentes raides de ces vallées. Le programme de recherche POLLution des Vallées Alpines (POVA) a débuté en mai 2000 avec pour objectif d'étudier la qualité de l'air dans deux vallées alpines françaises : les vallées de Chamonix et de la Maurienne. Ce programme de recherche a bénéficié de la modification du trafic international dans ces deux voies de transit entre la France et l'Italie consécutif à la fermeture du tunnel de Mont Blanc en mars 1999. La stratégie du programme POVA est composée de deux parties bien distinctes. La première inclut plusieurs campagnes intensives de terrain permettant d'alimenter une base de données sur les concentrations atmosphériques des espèces gazeuses et particulaires à différentes échelles de temps et d'espace et sur différentes périodes de l'année avec des conditions météorologiques variées. Le deuxième aspect du programme est constitué par le développement d'un modèle en trois dimensions incluant une partie dynamique basée sur MM5 et ARPS et une partie chimique basée sur le développement de RACM. Des inventaires spécifiques d'émissions ont aussi été réalisés. Cet article présente quelques exemples de résultats obtenus au cours de ce programme de recherche sur l'évolution des concentrations en ozone et des concentrations en composés organiques volatils (COV), la chimie des particules, les mesures en trois dimensions et les comparaisons des résultats issus des modèles avec les données de terrain.

The program POVA “Pollution des Vallées Alpines”: general presentation and some highlights

Jaffrezo^{1,*} J.-L., Albinet² A., Aymoz¹ G., Besombes³ J.-L., Bonsang⁴ B.,
Brulfert⁵ G., Chapuis⁶ D., Chazette⁴ P., Chemel⁵ C., Chollet⁵ J.-P., Colomb⁷ A.,
Couvert⁴ P., Cozic¹ J., Fréjafon² E., Geffroy² S., Greenwald⁸ R., Jacob⁷ V.,
Jambert⁹ C., Jouve⁶ B., Leoz-Garziandia² E., Marchand³ N., Masclet³ P., Perros⁹
P.E., Rimetz¹ J., and Villard⁶ H.

1 : Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE)
54 rue Molière, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France

2 : Institut de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS)
Parc technologique Alata BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France.

3 : Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME)
Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac, France.

4 : Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE)
Orme des Merisiers, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

5 : Laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels (LEGI)
BP 53, 38 041, Saint Martin d'Hères Cedex, France

6 : L'Air de l'Ain et des Pays de Savoie (Air-APS)
430 rue de la Belle Eau, ZI des Landiers Nord, 73000 Chambéry, France

7 : Groupe de Recherche en Environnement et Chimie Appliquée (GRECA)
IUT de Chimie, UJF, 39-41 Bd Gambetta, 38 000 Grenoble, France

8 : Georgia Institute of Technology
ES&T Building, 311 Ferst Drive, Atlanta, Georgia 30332, USA

9 : Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA)
61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

Atmospheric Chemistry and Physics

* corresponding author: Jean-Luc Jaffrezo: tel: +33 (0)4 76 82 42 32.

Email: jaffrezo@lgge.obs.ujf-grenoble.fr

Abstract

Air quality in mountainous areas is dependent upon several physical characteristics unique to alpine topography including the tight spatial concentration of emission sources in narrow valleys and special atmospheric dynamic processes created by steep valley walls. The program POVA (Pollution des Vallées Alpines) began in May 2000 in order to study the air quality in two valleys in the French Alps, the Chamonix and Maurienne Valleys. This program was created to take advantage of the evolution of international traffic in these two transit corridors between France and Italy after the closing of the Mont Blanc Tunnel in March 1999. The strategy of the POVA program consists of two distinct parts. The first included several intensive field campaigns designed to document atmospheric concentrations of gaseous and particulate species at various spatial and temporal scales at different times of year under varying meteorological conditions. The second aspect of the program was the development of a 3-D model with dynamics based on MM5 and ARPS and chemistry based on development of RACM. Specific emissions inventories were completed for the program. This paper provides some examples of the current progress of the program, including evolution of ozone and VOC concentrations, particle chemistry, 3-D measurements, and comparisons of model results with field data.

1. Introduction and objectives

Narrow valleys in mountainous environments are unique with respect to air quality. Emission sources are generally concentrated close to the valley floor, and frequently include industrial and transportation infrastructures (EEA, 2001). These valleys are often located near recreational areas and natural parks and consequently require the preservation of pristine environmental conditions. The meteorology in such valleys is also unique, with thermal heating inducing valley wind, particularly in summer, while strong temperature inversions are frequent in winter.

Over the last two decades, several air quality studies of the influence of atmospheric dynamics over complex terrain have been conducted with field campaigns in Alpine areas. The program TRANSALP (a component of EUROTRAC-TRACT) consisted of several field studies including an intensive sampling campaign (ISC) with a high density network for ozone measurements on a 300x300 km area (Löffler-Mang et al., 1998) and another ISC followed by the dispersion of a passive tracer released in the Rhine valley (which is about 40 km wide on average) (Ambrossetti et al., 1998). The POLLUMET program (Lehning et al., 1996) focused on processes controlling oxidant concentrations on the Swiss Plateau. These two programs principally dealt with meso-scale processes and did not consider detailed atmospheric dynamics in narrow valleys. Similarly, one of the objectives of the MAP program (<http://www.map.ethz.ch/>) was to study the evolution of the planetary boundary layer in complex terrain at the meso-scale. One ISC investigated dynamic processes on the scale of a narrow valley (the MAP-Riviera project, http://www.iac.ethz.ch/en/research/map_riviera/index2.html), but no parallel measurements were conducted to examine any aspect of atmospheric chemistry.

The Bolzano project included field measurements of small scale atmospheric dynamics coupled with sampling for some atmospheric chemical components, but a very limited amount of information has been published on the field experiment conducted in the Southern Alps in conjunction with this project. The modelling component of the project was one of the first studies to indicate that non-hydrostatic models (e.g. MM5 and TVM) are able to approximately reproduce local wind fields in this kind of terrain at a small scale (e.g. 1 km) (Dosio et al., 2001).

The programs VOTALP I (Wotawa and Kromp-Kolb, 2000) and VOTALP II (<http://www.boku.ac.at/imp/votalp/votalpII.pdf>) were primarily devoted to the study of ozone production and vertical transport over the Alps. As a part of VOTALP, the Mesolcina Valley Campaign (Furger et al., 2000) was designed to investigate small scale processes, including the respective influences of local production and advection on ozone concentrations in a narrow valley. This field program included detailed measurements of ozone, NO_x and VOC concentrations (Prévôt et al., 2000). Some particle measurements were also conducted using an aerosol Lidar (Carnuth and Trickl, 2000). It was concluded that alpine valleys can act as net sinks for ozone in summer, due to enhanced dry deposition and ventilation in the free troposphere with thermally driven winds.

The modelling component of this program (Grell et al., 2000) consisted of a non-hydrostatic model coupled with a photochemistry model at a resolution of 1x1 km for the inner domain. Results demonstrated the influence of valley wind in the advection of chemical species from the down-valley source areas to the inner valley. The authors concluded that the evaluation of the pollutant budget in the valley requires a finer grid as well as a detailed emissions inventory.

Couach et al. (2003) presented a modelling study coupling atmospheric dynamics and photochemistry (at a scale of 2x2 km) for the Grenoble (France) area, which is a large glacial

valley in the French Alps. This study was coordinated with a 3-day field campaign conducted in summer 1999 and included a large array of ground and 3-D measurements dedicated to ozone and its precursors. Again, this study showed the large influence of valley wind on the distribution of ozone concentrations, as well as the formation of a reservoir layer aloft that participated in the exchanges between the planetary boundary layer and the free troposphere (FT). The modelled ozone concentrations were in reasonable agreement with 3-D measurements.

Finally, the study Air Espace Mont Blanc (Espace Mont Blanc, 2003) was conducted by the Air Quality agencies in France, Italy, and Switzerland within an EU Interreg program. The field study was based on a 1 year monitoring campaign (June 2000 – May 2001) at stations around the Mont Blanc range for regulated species (SO_2 , NO_x , O_3 , PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$) and some PAH and heavy metals. It also included 3-D measurements taken by a light airplane in both summer and winter. The field program was completed with detailed emissions inventories in the three valleys surrounding the Mont Blanc range (including the Chamonix Valley in France). The wintertime results indicated that the highest concentrations of primary pollutants (often above legal thresholds) are concentrated close to the valley floor, often near roadways and in urban areas. Road transportation and residential heating are the dominant emission sources in these valleys. Conversely, summertime maximum ozone concentrations were observed at altitudes exceeding 4000 meters above sea level (masl) on the slopes of Mont-Blanc.

This brief synopsis of previous air quality field programs conducted in Alpine areas underlines several gaps in the current understanding of the involved processes. None of the previous programs was devoted to winter time conditions, although winter anticyclonic conditions associated with strong ground-level temperature inversions are among the leading causes of concentrations exceeding regulation thresholds for primary species, including NO_x

and particles. Further, there has been very little investigation of particle speciation even though emissions in these valleys are often dominated by heavy duty traffic related to international transit or by industrial sources, leading to specific chemical compositions. Therefore, it is also clear that any modelling effort (for either photo-oxidants or particles) in such areas requires the development of specific emissions inventories adapted to each situation. In previous modelling studies, this was the case only for the study in the Grenoble area (Couach et al., 2003).

One modelling study conducted in Switzerland considered a detailed inventory of PM₁₀ emission and the specific conditions of alpine valleys (SAEFL, 2003). However, this study only examined yearly averages of PM₁₀ and did not present any particle speciation. Finally, these previous studies revealed the limitations of models in simulating detailed atmospheric dynamics in complex terrain when using only coarse resolution, while these processes are one of the dominant factors controlling the pollutant concentration fields.

The program POVA (Pollution des Vallées Alpines) was launched in 2000 to focus on atmospheric chemistry in the two transit corridors between France and Italy: the Chamonix and Maurienne Valleys (Figure 1). This study was timed to take advantage of a unique opportunity: the “Tunnel du Mont Blanc” (TMB) in the Chamonix Valley was closed for nearly 3 years after a large accident in March 1999. During this time period, most heavy duty traffic in the area was rerouted through the “Tunnel du Fréjus”, in the Maurienne valley. As a result, in 2001, the traffic through the Maurienne Valley was at a level not expected until 2010 (about 7400 vehicles per day including 4250 heavy duty trucks). The general goal of the POVA program was to compare the air quality and the modeled atmospheric emissions and transport in these two valleys before and after the reopening of the TMB to heavy duty traffic. The program included several field campaigns and 3-D modeling of atmospheric dynamics and chemistry.

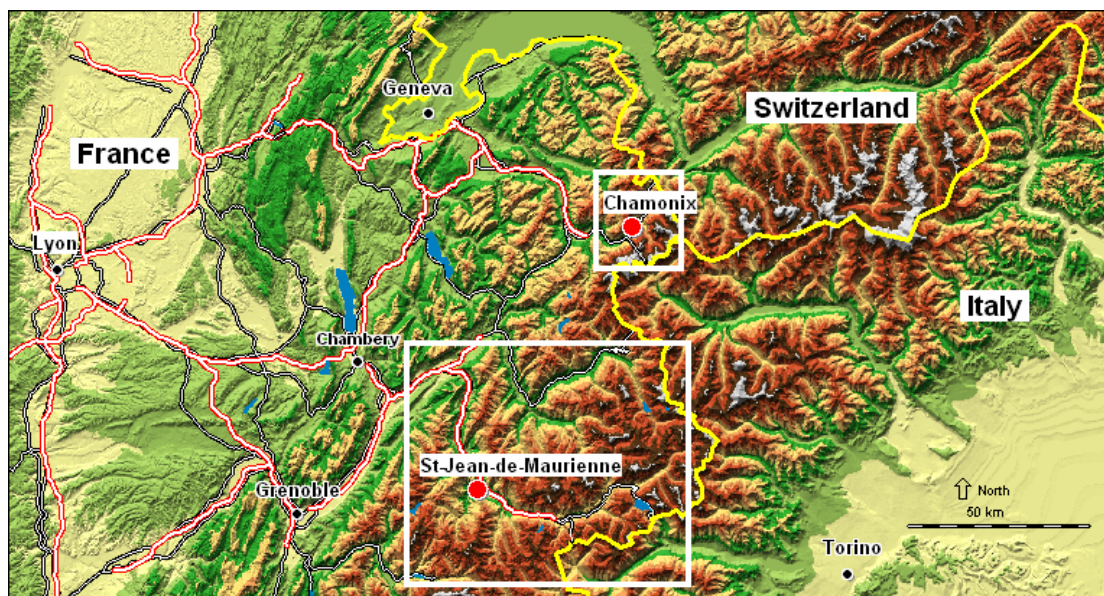


Figure 1: Map of the Alpine area of the POVA program.

This paper is intended as a base for further publications of the various topics covered by the program. It gives a presentation of the POVA program and its objectives and a general description of both the field campaigns and the modelling studies. In a final section, some preliminary results of several different aspects of the program are presented, including ozone and VOC concentration, aerosol chemical composition, and correlations between atmospheric dynamics and chemical concentration.

The overall program has several operational objectives:

- Evaluate the impact of traffic emissions on air quality in the two valleys, both before and after the reopening of the TMB,
- Apportion the emissions of all sources (anthropogenic and biogenic) in the valleys, and evaluate their evolution according to changes in environmental conditions,
- Develop an air quality model adapted to the specific conditions of deep valleys and perform simulations of several scenarios,
- Initiate impact studies according to these scenarios, essentially with exposition maps.

The following two sections present the experimental and modelling components of the program and explain the methodology used to reach these objectives.

2. Experimental component

2.1 The valleys and ground-level sampling sites

The Chamonix Valley is 23 km long, closed at its lower end by a narrow gorge (the Cluse pass) and at the upper end by the Col des Montets (1464 masl) leading to Switzerland (Figure 2). The valley is rather narrow (1 to 2 km on average at the bottom). The elevation of the valley floor is approximately 1000 masl on average and is surrounded by tall mountains culminating in the summit of Mont Blanc (4807 masl). There are no industrial emissions or waste incinerators in the valley, and the main anthropogenic sources of emissions are vehicular traffic, residential heating (typically fuel or wood burning stoves), and some agricultural activity. The permanent population is about 12,000 but tourism brings in many times that number (on average 100,000 person/day in summer, and about 5 million overnight stays per year), mainly for short term visits. There is only one road supporting all of the traffic into and out of the valley, but many secondary roads spread over all of the valley floor and on the lower slopes. During the closing of the TMB leading to Italy, the traffic at the entrance of the valley (14,400 vehicles/day on average) was mainly composed of cars (91% of the total, 50% of these were diesel powered) along with a small number of local trucks (5%) and tourist buses (1%). Natural sources of emissions are limited to forested areas, which are mainly composed of coniferous species (95% of spruce, larch and fir). Resuspension of soil dust is limited in winter, as most of the ground surface is covered by snow.

As many as nine sampling sites were established in the valley, depending on which campaign was being conducted (see below, section 2.2). These sites were selected to represent all of the geographical conditions found in the valley (valley mouth and end, valley floor, and high elevation sites), as well as proximity of local emission sources (traffic, urban, suburban, rural, following the classification introduced by the EEA (Larssen et al., 1999)) (Table 1 and Figure 2). Sites were also chosen to investigate the complexity of the atmospheric dynamics.

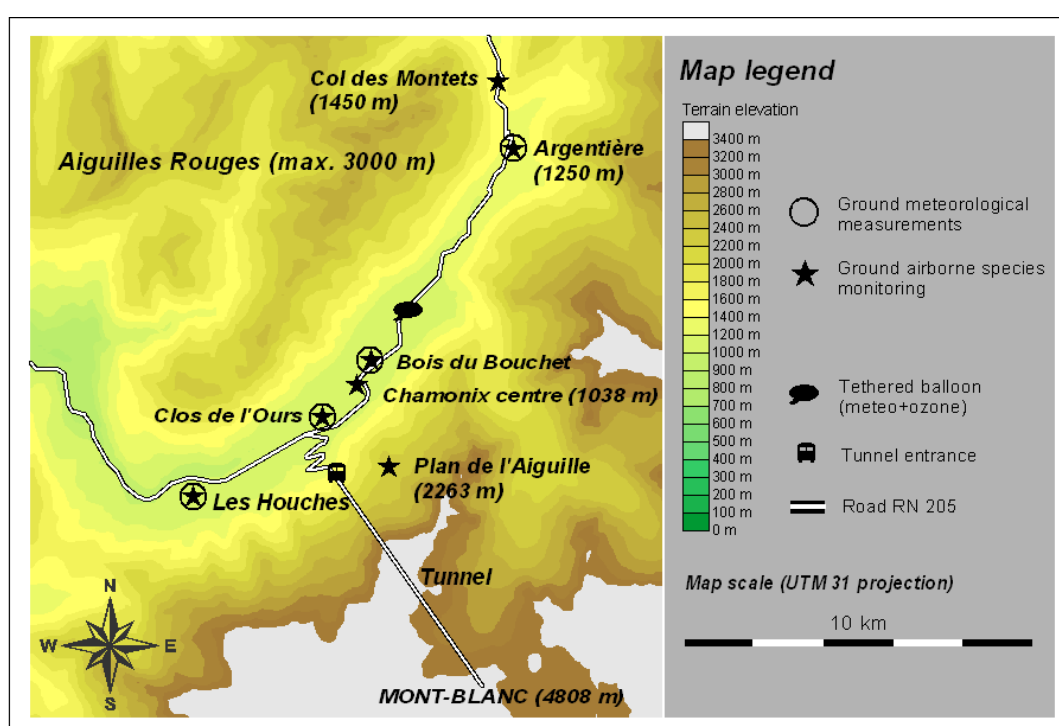


Figure 2: Map of the Chamonix Valley with the sampling sites.

Table 1: Coordinates, altitude above sea level, and typology of all sampling sites

Site	Lat	Lon	Alt (masl)	
<i>Chamonix Valley</i>				
Les Houches	45,8926	6,81115	1050	Rural
Les Bossons	45,9067	6,84505	1042	Road side
Auberge de jeunesse	45,9093	6,85560	1080	Road side
Clos de l'Ours	45,9143	6,86019	1034	Suburban
Chamonix Centre	45,9226	6,86993	1038	Urban
Plan de l'Aiguille	45,9013	6,88650	2263	Altitude
Bois du Bouchet	45,9167	6,86670	1042	Rural
Argentière	45,9865	6,92957	1250	Rural
Col des Montets	46,0043	6,92293	1464	Altitude
<i>Maurienne Valley</i>				
Tigny	45,4303	6,28550	441	Rural
Saint Jean de Maurienne	45,2757	6,35071	555	Urban
Vallée de l'Arvan	45,2414	6,31676	820	Altitude in side valley
Saint Julien Mont Denis	45,2501	6,41320	673	Road side
Saint Michel de Maurienne	45,2177	6,47123	710	Road side
Orelle	45,2101	6,56670	1134	Suburban
Modane	45,2036	6,66720	1094	Suburban
Sollières	45,2564	6,80870	1373	Rural

Saint Jean de Maurienne, the main town in the Maurienne Valley, is about 80 km from Chamonix to the SSW. This valley is much longer (about 80 km long) and wider (about 3-5 km on average at the valley floor) than the Chamonix Valley (Figure 3). The surrounding mountains are lower, peaking at 3852 masl with La Grande Casse. The elevation at the mouth of the valley is 330 masl and increases to 2081 masl at the end of the valley (the Col du Mont Cenis, leading to Italy). The topography of the Maurienne Valley is more complex than Chamonix and includes many tributary valleys and several narrow gorges and sharp bends. The 30 km of the lower valley up to the town of Saint Jean de Maurienne supports several heavy industries including steel transformation and aluminium and phosphorus production. Other anthropogenic emissions are linked to traffic. Most traffic (95% of the trucks and 55% of the cars) is found on the 50 km of highway leading from the valley entrance up to the town of Modane where the entrance of the “Tunnel du Fréjus” leading to Italy is located. During the closure of the TMB, the traffic through the valley averaged about 11,500 vehicles/day at

Saint Jean de Maurienne and was composed of 38% heavy duty diesel trucks. The valley also supports agricultural activities, and some large forested areas composed of 60% deciduous tree (beech and chestnut) and 40% coniferous (spruce). The total population of the valley is about 45,000, most concentrated in the lower 40 km. Tourism is not as important as in Chamonix, but brings in about 4.2 million overnight stays per year on average, mostly during the winter season and mostly in the upper part of the valley where several ski resorts are located.

As many as eight sites were instrumented in this valley during the field campaigns (Table 1 and Figure 3). As in Chamonix, these sites were situated to encompass the full diversity of geographical conditions and proximity to sources.

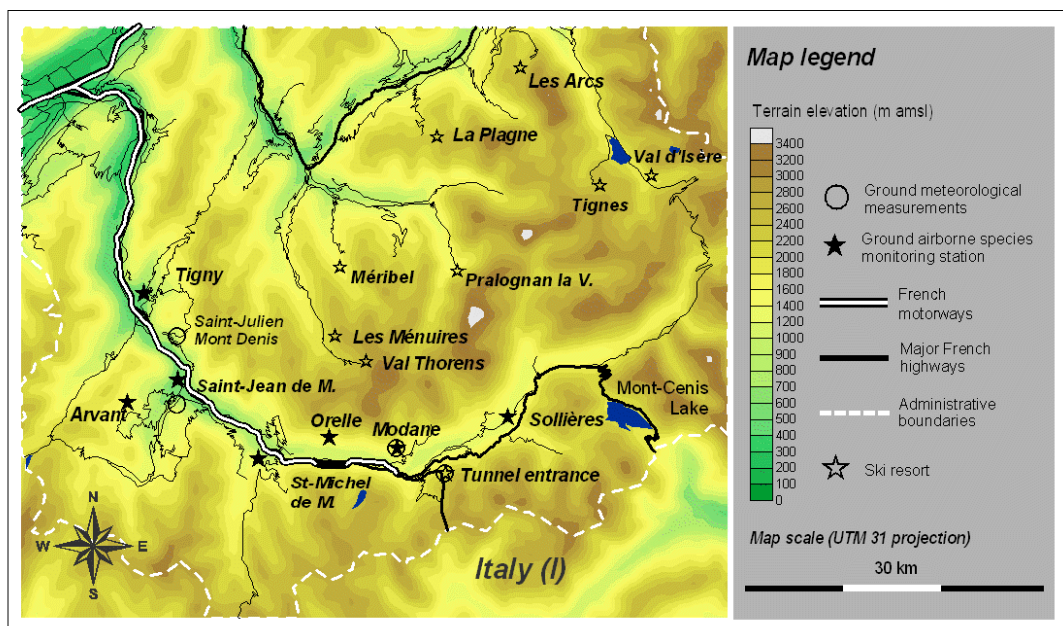


Figure 3: Map of the Maurienne Valley with the sampling sites.

2.2 The campaigns

Four intensive sampling campaigns (ISC's) were conducted in the field component of the POVA program (Table 2). The first two occurred in summer 2000 and winter 2000-2001 while the TMB was totally closed to traffic. Most international heavy duty traffic was transferred to the Maurienne Valley during this period. The last two campaigns took place after the tunnel had been reopened to circulation, in winter 2002-2003 and summer 2003. Each of these four campaigns included one full week of intensive measurements and sampling for a wide variety of properties (see section 2.3).

Table 2: Dates of the 4 Intensive Sampling Campaigns (ISC)

ISC before the reopening of the Mont Blanc Tunnel		
<i>Summer 2000</i>		
Chamonix	From Monday 08/14/2000 08h00	To Monday 08/21/2000 08h00
Maurienne	From Tuesday 08/22/2000 10h00	To Tuesday 08/29/2000 08h00
<i>Winter 2001</i>		
Chamonix	From Wednesday 01/16/2001 08h00	To Wednesday 01/23/2001 08h00
Maurienne	From Friday 01/25/2001 08h00	To Friday 02/01/2001 08h00
ISC after the reopening of the Mont Blanc Tunnel		
<i>Winter 2003</i>		
Chamonix	From Wednesday 01/15/2003 08h00	To Wednesday 01/22/2003 08h00
Maurienne	From Friday 01/24/2003 08h00	To Friday 01/31/2003 08h00
<i>Summer 2003</i>		
Maurienne	From Wednesday 06/25/2003 08h00	To Wednesday 07/02/2003 08h00
Chamonix	From Friday 07/04/2003 08h00	To Friday 07/11/2003 08h00

Campaigns were conducted in both summer and winter in order to investigate the extremes of meteorological conditions. Figure 4 presents the evolution of atmospheric temperature at the Météo France station next to Chamonix during the four campaigns. This graph illustrates the large difference (about 20°C on daily average) between summer and winter temperatures in this valley. Winter was characterised by frequent negative temperatures and summer was marked by a sharp diurnal cycle. Conditions were very similar in the Maurienne valley. The campaigns were scheduled both before and after the reopening of the TMB in order to directly investigate the impact of international heavy duty traffic on air quality.

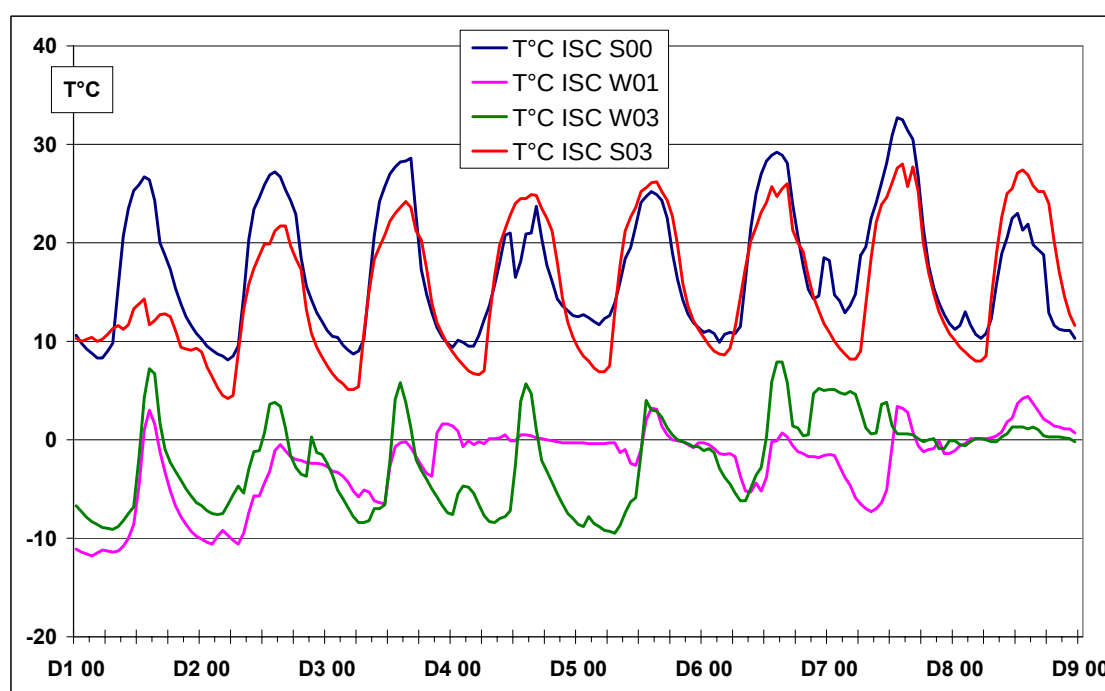


Figure 4: Evolution of hourly average atmospheric temperature at the meteorological station of Chamonix (Le Bois du Bouchet) during the 4 Intensive Sampling Campaigns (ISC) (see table 2 for actual dates).

However, the reopening of the tunnel was staged in different phases from March 2002 (for personal vehicles only) until March 2003 (open to all vehicles without restriction). International traffic through the tunnel during the last two ISC's had not returned to the level of the period before the accident, with only about 1840 personal vehicles and 590 trucks/day on average during the winter 2003 ISC and about 4180 personal vehicles and 910 trucks/day on average during the summer 2003 ISC.

The program also included a continuous long term monitoring at one site in each valley for a more limited set of characteristics. This sampling was conducted at the stations of the Air Quality Network in Saint Jean de Maurienne and Chamonix-centre. Measurements of regulated species (NO_x , SO_2 , PM_{10} , and O_3) have been maintained at these sites since 1997. From January 2001 until July 2003, additional measurements were added for POVA including daily sampling of VOC concentration and PM_{10} speciation. The final data base of this long term monitoring also includes daily meteorological data and traffic data for both valleys.

2.3 The measurements during the ISC

The long term monitoring campaign was designed to examine large scale processes such as seasonal variations in concentration, changes in emission sources, links between local and regional processes, etc. Therefore, the additional experiments implemented for POVA were only conducted on a daily basis (whereas monitoring of regulated species was performed on a 15 min basis). Conversely, ISC's were intended to investigate short term processes, including connections between emissions, atmospheric dynamics, and photochemistry. The field plans therefore consisted of high resolution measurements performed at several sampling sites, including some 3-D measurements. Experiments were designed to characterize both

atmospheric aerosol and ozone-related species. Additional measurements were also included for the purpose of better understanding the complex atmospheric dynamics in these valleys.

The last two ISC's included a broader range of experiments than the first two. During these last campaigns, experiments conducted on aerosol included gravimetric measurement of the PM₁₀ mass size distribution, optical measurement of the particle number size distribution, and many different sampling techniques for chemical analysis of both aerosol species and related gas-phase, including elemental and ionic species, EC/OC, PAH and oxy-PAH, and molecular speciation. Sampling was conducted using filters collecting total particle mass, PM₁₀, impactors, and systems using various denuders. In order to follow short-term variability in concentrations (including diurnal variability), most sampling was conducted with sub-daily resolution (as low as 4 hr for chemistry).

Investigation of ozone-related species included measurements of O₃, NO_x, NO_y, J_{NO2}, and sampling for speciation of VOC. Sampling for these species was conducted with time resolution as low as 10 min in order to follow changes in concentrations related to processes such as changes in emission sources, atmospheric dynamics, and photochemistry. This data base is also used to aid the modelling component of the program.

All of these ground measurements were supplemented with 3-D measurements of a smaller range of properties. Vertical profiles for ozone, temperature, pressure, and humidity were regularly performed during the campaigns in each valley with instrumented gondolas. The same parameters were also recorded with instrumentation on a tethered balloon being used to obtain vertical profiles in the lower 300 m above the valley floor (Chemel et al., 2005). *In situ* 3-D measurements of ozone and NO_x were also conducted during flights with an instrumented ultra light plane. Lidar measurements were conducted during the last two ISCs. For these campaigns, two Lidars were co-localized, recording continuous 3-D profiles of ozone and NO₂ concentrations and atmospheric extinction at several wavelengths. The

atmospheric extinction data, was used to obtain the vertical profile of the aerosol size distribution. Finally, vertical sounding of the atmosphere up to 4000 m above ground was performed continuously with a UHF radar on a time resolution of 30 min for the determination of wind speed, direction and stratification.

3. Modelling component

The field campaigns previously described were conducted not only to address the program first objectives, but also to create a data base for the development of a model able to account for the specificities of the rugged terrain of deep alpine valleys (Brulfert et al., 2005a).

3.1. Area and terrain

The objectives of the program and the complexity of the terrain call for a detailed description of the topography. To achieve this, each valley was modelled using several embedded domains, an inner domain with a fine grid resolution to account for small-scale processes and outer domains with a coarser resolution to account for large-scale meteorological processes. The inner domain was comprised of a high number of nodes (Table 3) with a horizontal resolution of 300 m for the Chamonix Valley and 1 km for the Maurienne Valley. Preliminary model runs demonstrated that these resolutions are able to capture most of the fundamental features of small-scale dynamics. The cells of the outer domains (Table 3) were arranged with a coarser resolution in order to allow the large scale dynamics to develop properly in response to external forcing produced by meteorological data introduced far from the valley. Complex orography around deep valleys and high ridges made this hierarchy of

resolution necessary in order to develop a realistic distribution of dynamic variables at lower elevations in the inner domains.

Topography in the inner domains was defined by a krieging procedure based on initial numerical models of terrain using a 100 m grid size. This method conserves the steepness of the slopes (which as much as 50° in some locations in the Chamonix valley). Each cell in the inner domain was assigned a specific land use chosen from a list of eight different. This allows for the calculation of a surface energy budget for each grid cell, using a multi layer soil and vegetation algorithm (Noilhan and Planton, 1989; Pleim and Xiu, 1995). Each cell was also assigned a specific value of surface roughness and albedo.

Table 3: Characteristics of the modelling domains

Common to all simulations	Specific to a valley	Domain size (km x km)	Nbr of nodes	Grid size (km)	Dynamic code	Chemistry code
	Chamonix	25 x 25	93 x 103	0.3	ARPS	TAPOM
	Chamonix	50 x 50	67 x 71	1	ARPS	TAPOM
	Maurienne	100 x 100	75 x 63	1	ARPS	TAPOM
Region		350 x 350	96 x 96	3	MM5	CHIMERE
SW France		650 x 650	69 x 63	9	MM5	CHIMERE
France		1500 x 1500	45 x 51	27	MM5	CHIMERE

3.2. Emission inventories

Realistic modelling of the air quality in the valleys also requires a detailed emissions inventory of primary pollutants. These were constructed following the Corinair methodology (EMEP CORINAIR, 2004) described for CO, NMVOC, NO_x, SO₂ and PM, for the reference years 1998, 2001, and 2003. The description of the sources follows the Selected Nomenclature for Air Pollution (SNAP) categories down to level 3. Twelve biogenic or

anthropogenic sources were finally taken into account. The contribution of the mobile sources was calculated using the COPERT III software (<http://vergina.eng.auth.gr/mech/lat/copert/copert.htm>). A bottom-up approach was used as much as possible, whenever local data were available. This was specifically the case for vehicle traffic and changes in population related to tourism.

These emissions inventories were developed to take into account several peculiarities of these valleys. First, as previously mentioned, the tourism industry has an enormous influence on the population of the valleys, and as a consequence, on emissions related to local traffic and residential heating. Second, the large variability in elevation and exposure results in a wide range of emissions from residential heating. Third, the fact that the tunnels carry primarily international cargo traffic results in a higher percentage of the traffic being composed of heavy duty trucks than is the national average. Finally, the large changes in elevation and the steep slopes lead to different rates traffic emissions. All of these points were carefully considered in developing the emissions inventories.

Typical hourly emissions for each species were calculated from yearly averages using specific tables of coefficients for monthly, weekly, and daily evolutions adapted from real local information when available. In the same way, the decomposition of NO_x and NMVOC emissions into specific emissions of RACM “species” (Stockwell et al., 1997) was performed using tables giving appropriate coefficients for each source as described by SNAP code (Brulfert et al., 2005b).

3.3. 3-D dynamic code

Typical meso-scale approximations above flat terrain are not valid for the conditions of narrow alpine valleys. In this type of terrain, the steep slopes and thermal convection induced by solar radiation play a major role in the dynamics of the atmosphere (Bougeault et al., 2001). In order to model these dynamics, it is necessary to use a non-hydrostatic code with fine resolution on both horizontal and vertical scales and which accounts for atmospheric turbulence using large eddy simulation (LES). For the inner domains, ARPS code version 4.5.2 was used (Xue et al., 2000, 2001). Thirty vertical layers were used. The bottom layer had a thickness of 30 m, and the lower layers all followed the topography of the underlying terrain. ARPS was embedded in MM5 (Grell et al., 1994) which was used for the calculation of large-scale dynamics on the outer domains.

The hierarchy of the computational domains is described in Figure 5. ECMWF gridded analyses available at 16 pressure levels were used for the coarsest MM5 domain. The Four Dimensional Data Analysis (FDDA) technique available in MM5 was used in the coarse domains to improve the synoptic forcing at smaller scales. A two-way nesting technique was used at coarser MM5 grids. A one way nesting was adequate for finer resolution cells, which were solved with ARPS. Because of the small size of the fine resolution grid cells (300 m horizontally, ≥ 30 m vertically) and the steepness of the slopes, the time step was only about 1s for the inner domain in the Chamonix Valley. This lead to a CPU time-to-real time ratio of about 0.25 for the dynamics code (using IBM SP Power 4 processors).

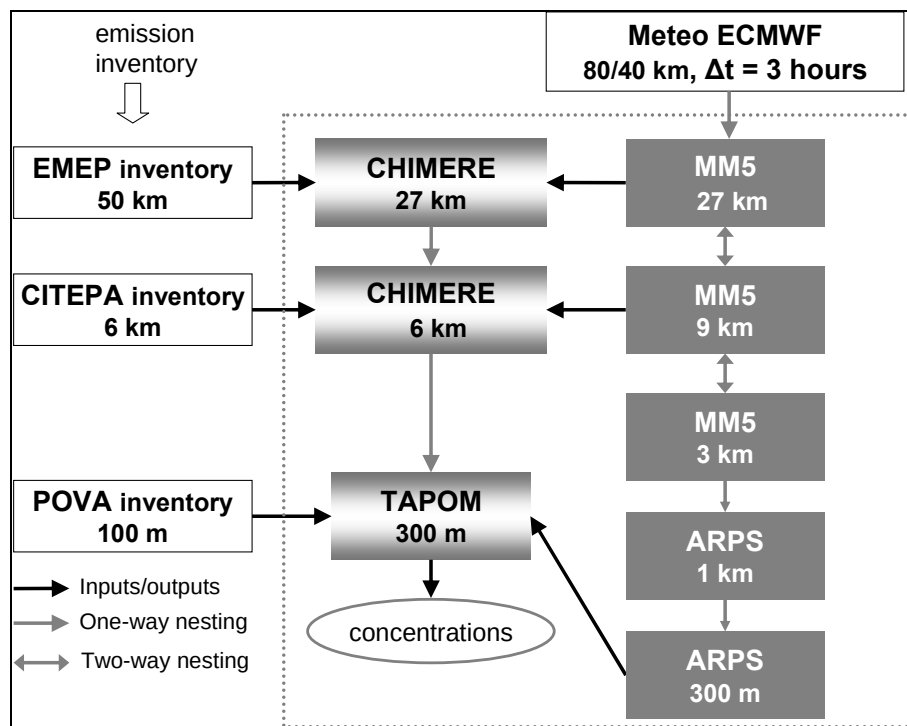


Figure 5: Nesting of the models for the Chamonix Valley

Each component of this modelling chain has already been extensively tested. However, because the terrain and the processes addressed in this case are quite complex, careful attention was paid to affirm that the code was able to reproduce features specific to valley systems. This was particularly important since large direct effects of dispersion on pollutant concentrations were expected. The validation of the code was based on its ability to reproduce thermal valley winds in summer, to correctly time the shift in wind direction (up valley during the day, down slope at night), and to correctly estimate the depth of the layer affected by this process. These features resulting from thermal convection and stratification are very sensitive to the physical parameters values input into the model (Anquetin et al., 1999).

3.4. Chemistry code

Reactive gas-phase chemistry was modelled in the inner domains using the TAPOM code (Gong and Cho, 1993; Stockwell et al., 1997; Clappier, 1998), which is based on RACM schemes. TAPOM examines 237 chemical reactions involving 77 different species in the gas phase. The proper concentrations of all the chemical species required by TAPOM at the boundaries of the inner domains were provided by CHIMERE using five altitude levels (Schmidt et al., 2001). These two codes are consistent with one another since both use RACM chemistry scheme. Aerosols are currently treated as passive tracers without any chemical reactivity.

Both TAPOM and CHIMERE combine chemical reaction rates with transport and diffusion in order to compute the concentration of each species at each computational node of the inner domains. The values of wind velocity, temperature, pressure, and eddy diffusion calculated at each node were transferred from MM5 or ARPS to CHIMERE or TAPOM, respectively, every 60 min (model time) from CHIMERE to TAPOM and every 20 min from ARPS to TAPOM (Figure 5). The integration time step was 60s for the finer grid and the CPU time-to-real time ratio was about 0.5.

3.5. Scenarios

One of the objectives of POVA was to model several different scenarios in order to evaluate the impact of changes in infrastructure or local conditions on the air quality of the valleys. These scenarios will consider some of the more likely possibilities for the evolution of the emission sources in the valleys. For example, the switch to natural gas to heat homes in the Chamonix Valley is possible before 2007. It will also be possible to consider either a

reduction or an increase in heavy duty truck traffic through the valleys in relation to the possible creation of alternative infrastructures like a high speed railway between Lyon (France) and Torino (Italy) within the 10 next years. These scenarios will be designed in collaboration with local and national decision makers. Modelling atmospheric concentrations for these scenarios will be performed for several meteorological conditions, including cases with high probability of occurrence and conditions favorable to the formation of high concentrations. These sets of meteorological situations are being selected from a preliminary study of climatology associated with the long term record of regulated pollutants maintained in the valleys since 1997.

4. Some current highlights of the program

Not all results are yet available, but preliminary data has revealed many interesting observations pertaining to ozone, VOC's, aerosols, and the relationship between pollutant concentrations and atmospheric dynamics.

4.1. Ozone

Overall, the measurements of ozone concentration in the valleys are consistent with current scientific understanding of ozone formation. Concentrations are much lower in winter than in summer, they show strong diurnal cycles at all sites in the bottom of the valleys, and the concentration at altitude sites are representative of those in the free troposphere. Concentrations in the valleys generally remain below the regulation threshold even when they are above the threshold at sites in the foothill plains. This may be the result of ventilation due to thermal winds generated by summer anticyclonic conditions.

Examples of the vertical distribution of ozone, obtained by the instrumented cable car in Chamonix, are presented on Figure 6. In the early morning, the atmosphere is stratified into two distinct layers. In the nocturnal stable layer near the ground, ozone is destroyed by deposition and titration with NO. Above the inversion layer (about 1200 masl in this case), concentrations are similar to those found in the free troposphere. Later in the morning, as the ground inversion vanishes, ozone concentrations are nearly homogeneous in the whole depth of the valley.

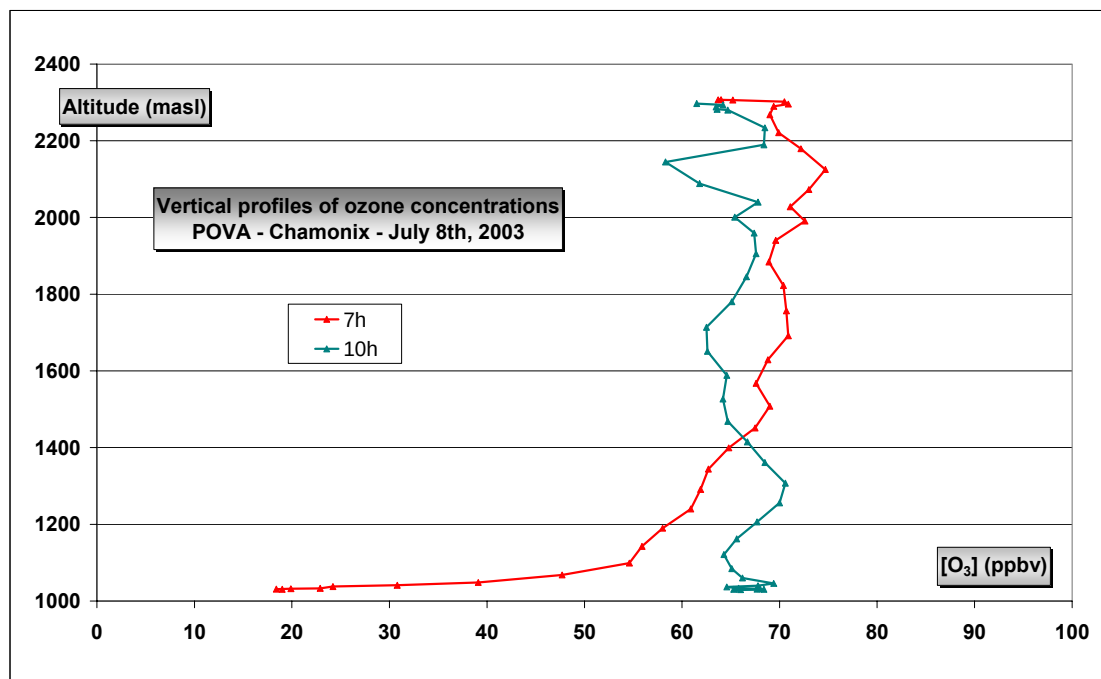


Figure 6: Vertical profiles of ozone concentrations in Chamonix in July 2003.

Figure 7 presents the evolution of ozone concentrations during the week-long ISC in July 2003 in the Chamonix valley. In order to illustrate the effects of local production and destruction as well as regional transport, results were analyzed from a station at each end of the valley (Les Houches at the lower end, Argentière at the upper end). The evolution of ozone concentration is very similar at these two locations, with only small differences in early morning and late afternoon. These differences occur as the wind is shifting direction in the valley and could correspond to the delay for detecting the air mass change from one site to the other. These observations suggest that local ozone production is negligible and that the ozone which is detected in the whole valley is mainly produced outside of the valley.

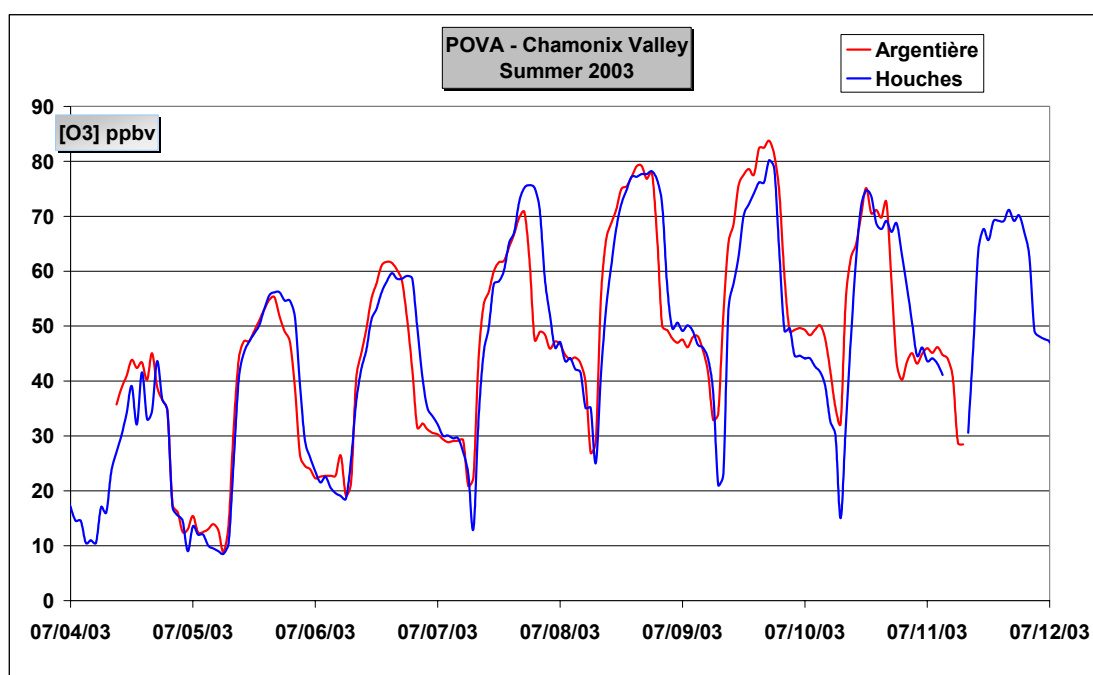


Figure 7: Weekly evolution of ozone concentrations at two opposite sites in the Chamonix Valley in July 2003.

The production rate of ozone ($P(O_3)$) was calculated using the photo stationary state method (PSS) (Coll et al., 2005) :

$$P(O_3) = J_{NO_2} [NO] - k [NO] [O_3] \quad (\text{eq 1})$$

based on measurements of J_{NO_2} , NO, NO_2 , and O_3 at Argentière. Figure 8 shows the relationship between $P(O_3)$ and the concentration of nitrogen species at this site on July 8th. These values are only weakly correlated ($R^2 = 0.44$), illustrating that ozone production is not very efficient at this site. This agrees with the previously mentioned hypothesis that ozone of local origin is not significant compared to that produced outside of the valley. However, $P(O_3)$ does increase with NO_x . This reveals a chemical regime for ozone production controlled by NO_x .

This is also confirmed by the values of other chemical indicators (NO_y and O_3/NO_z) (Silmann, 1995). The result holds for this site with low concentrations of NO_x (typically <10 ppb), although the overall domain appears to be controlled by VOC's (Brulfert, 2004)

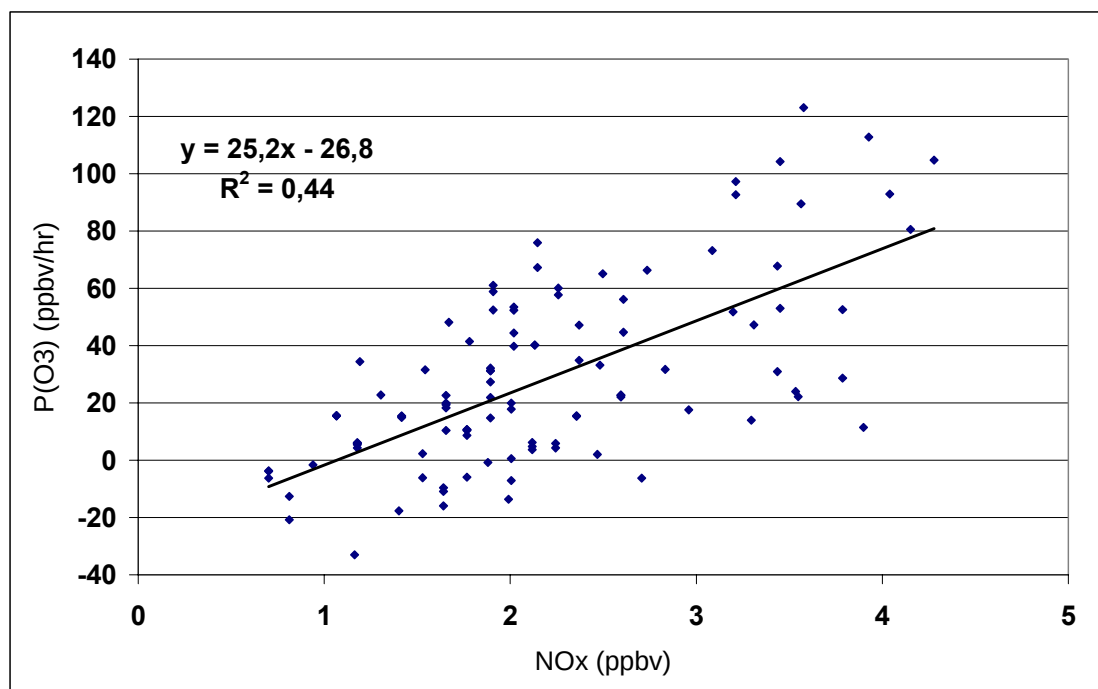


Figure 8: Ozone production rate in relation with NO_x concentrations in Argentière, in the Chamonix Valley on July 8th, 2003.

4.2. VOC's

Preliminary analysis of VOC's data shows a large seasonal trend for the total measured anthropogenic VOC's concentrations. Both valleys experience higher concentrations in winter and lower in summer (Colomb, 2002). BTEX comprised the largest contribution to the total measured VOC's on a ppbC basis (as much as 85% of the total measured VOCs during winter in Chamonix). For both valleys, concentrations are of the same order of magnitude as measured in large towns in France, such as Paris, Lille, or Grenoble (Monod et al., 2001; Borbon et al., 2001). Total measured biogenic VOC's concentrations show the opposite seasonal trend with higher concentrations in summer than in winter in both valleys. In summer, biogenic compounds (terpenes and isoprene) represent 13% (on a ppbC basis) of the total VOC's measured compared to only 3% in winter (values for St Jean de Maurienne).

In summer, the most important parameters influencing the concentration of VOC's are photochemistry and atmospheric dynamics. The concentrations of primary species follow a marked diurnal cycle with maxima in early morning and late afternoon and lower concentrations at night. In winter, concentrations are more directly influenced by emissions and the formation of inversion layers and do not exhibit clear diurnal variations.

Figure 9 presents the seasonal evolution of the contribution of each measured VOC's species to the total anthropogenic VOC's mass (on a ppbC basis) for the Maurienne valley. These profiles are compared to a theoretical average profile (displayed in the last column of the chart). This profile was constructed from actual data of the mean annual partition of traffic between heavy duty and personal vehicles in this valley combined with standard emissions profiles obtained in the literature (Fontaine, 2000) for each vehicle type. The measured profiles are relatively close to the profile calculated from vehicular emissions, suggesting that these are the most important sources of anthropogenic VOC's in the valley. However, there is some seasonal variation in the respective contributions of the various species which may be due to changes in sources or species reactivity. Similar results have been observed in the Chamonix Valley (Colomb, 2002).

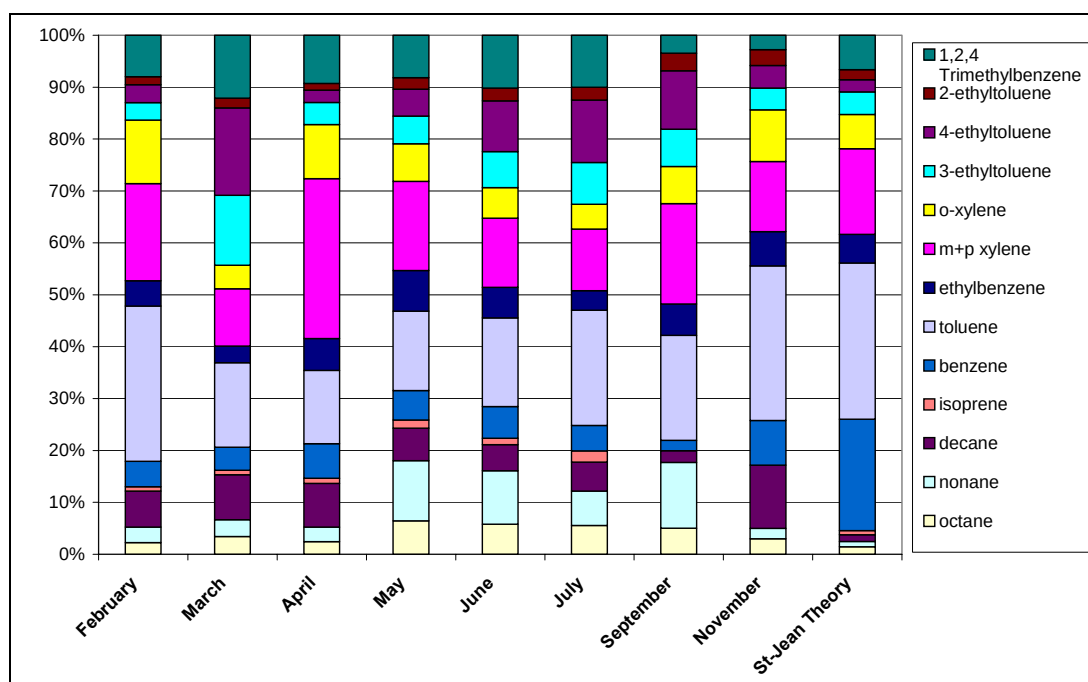


Figure 9: Monthly average profiles of VOCs obtained in St-Jean de Maurienne compared with theoretical profile of traffic emissions (see text)

4.3. Chemistry of PM₁₀

Preliminary analysis of aerosol data has revealed a great deal of information concerning particle composition and seasonal trends (Aymoz, 2005; Marchand, 2003). PM₁₀ concentrations are generally higher in winter in both valleys but follow a seasonal cycle less pronounced than for primary gas-phase species such as NO_x or SO₂. The chemical composition of PM₁₀ is largely dominated (on a mass basis) by organic species. Sulphate comprises a much lower fraction of the particle mass in the urban sites in each valley, with a mass sometimes lower than that of elemental carbon (Figure 10). A very strong correlation was observed between organic carbon (OC) and NO, suggesting that the organic aerosol in the valleys is both primary in origin and is related to combustion processes. This is further substantiated by measurements of molecular markers such as PAH (Marchand et al., 2004)

and biomass burning tracers (Marchand et al., 2005). The large contribution of combustion sources results in a significant fraction of the PM_{10} mass being found in the submicron range, ca 70-80%. These observations suggest that the particle populations analyzed in the valleys are substantially different from the urban profiles described by Putaud et al. (2004).

The contribution of each chemical species to the total aerosol also follows a seasonal pattern (Figure 10). Organic carbon comprises a larger portion in winter than in summer, whereas sulphate's contribution is lower in winter. In addition, the organic fraction of the aerosol mass seems to be comprised of more oxidized species in summer than in winter (Jaffrezo et al., 2005a; Marchand, 2003). However, the difference from site to site is also very significant. There are large changes in concentrations between roadside, urban, or rural sites, but these do not drastically change the chemical profiles. Conversely, the high elevation sites can be influenced by totally different air masses. The "Plan de l'Aiguille" site is in the free troposphere in winter and consequently exhibits some aerosol chemistry radically different from that found at the floor of the Chamonix Valley.

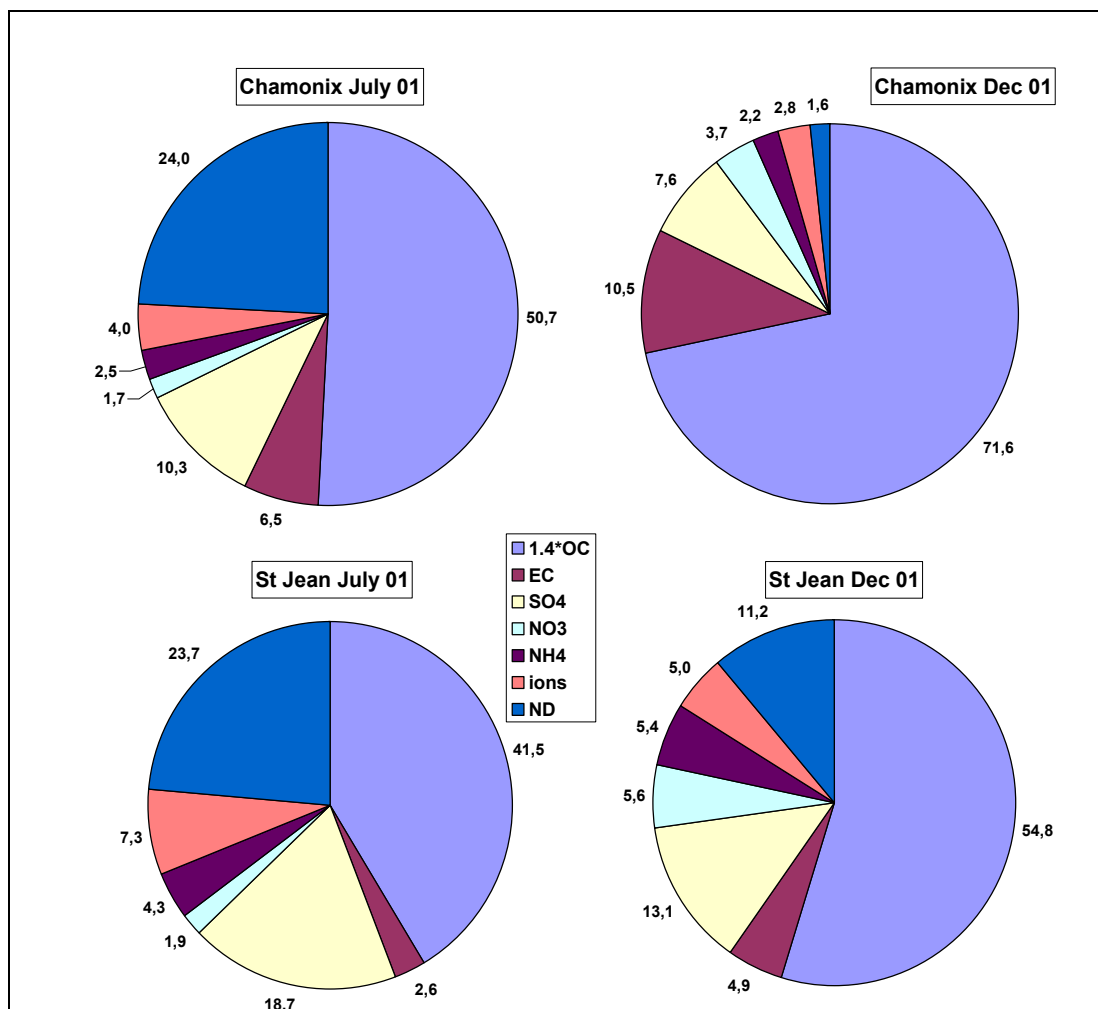


Figure 10: Monthly averages of the chemical profiles of the PM₁₀ in Chamonix and St-Jean de Maurienne, in summer and in winter. ND: not determined.

4.4. 3-D investigations

3-D measurements revealed a great deal of information regarding the vertical distribution of atmospheric species and the local dynamics. 3-D investigations of aerosol optical properties, ozone and NO₂ were recorded continuously during the last two ISC's. To improve the spatial coverage of the 3-D measurements within the entire volume of the valleys, an ultra light aircraft (ULA) was used simultaneously with Lidar measurements (Chazette et al., 2005a).

During the last summer ISC, two Lidars were co-localized and recorded data at several wavelengths in the UV and IR ranges. An INERIS Lidar was configured in a multi-DIAL mode to simultaneously measure at 16 wavelengths from 250 to 399nm by using the 532 and 355nm channels of a Nd:Yag laser combined with an Optical Parametric Oscillator (OPO) and frequency doubling (SHG) and mixing (SFM) crystals. The LESAA system (Lidar pour l'Etude et le Suivi de l'Aérosol Atmosphérique, Chazette et al., 2005b) was used in parallel to record profiles at 532 and 1064nm. Results were obtained for both angular profiles within the valley and vertical profiles from ground level up to the free troposphere.

Figures 11 and 12 show the temporal evolution of the vertical profiles of aerosol extinction coefficients at wavelengths of 399 and 532nm on July 10th between 0700 and 1100 GMT. On both figures, the break up of the nocturnal inversion layer (between the ground and 2200 masl) may be seen around 0900 GMT. This erosion of the inversion layer has been well described by Whiteman (1982) as being largely due to both the inversion layer sinking as a result of up-slope winds and to increasing convective processes. A second layer may be observed after ~0900 GMT and is probably associated with the advection of polluted air masses from further down the valley following the change in the direction of the valley wind. The two Lidar measurements are coherent with an Angstrom exponent in the range 1.5 - 2. These values are typical for submicron aerosols such as those due to traffic (Chazette et al., 2005a). Preliminary results revealing the aerosol size distribution as a function of altitude were also obtained by using a dedicated genetic algorithm to combine the signal of the 2 Lidars and illustrate the vertical extension of traffic emissions (Geffroy et al., 2005).

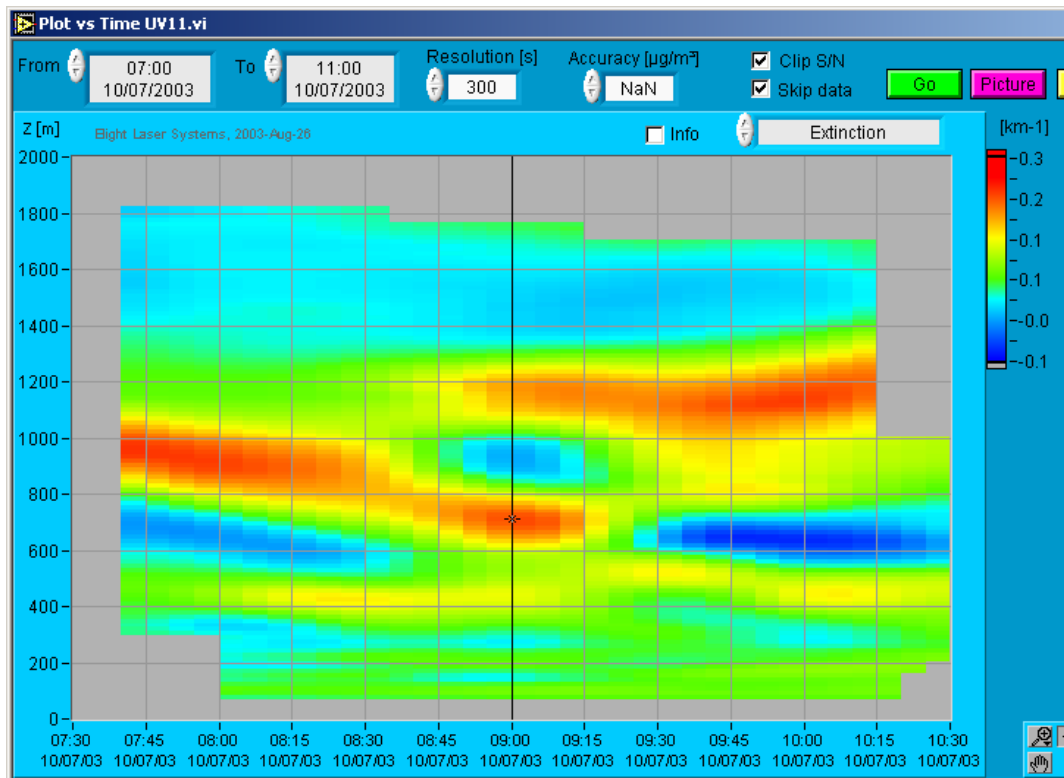


Figure 11: Temporal evolution of the vertical profiles of aerosol extinction coefficient retrieved from INERIS measurements performed at 399 nm on July 10th 2003.

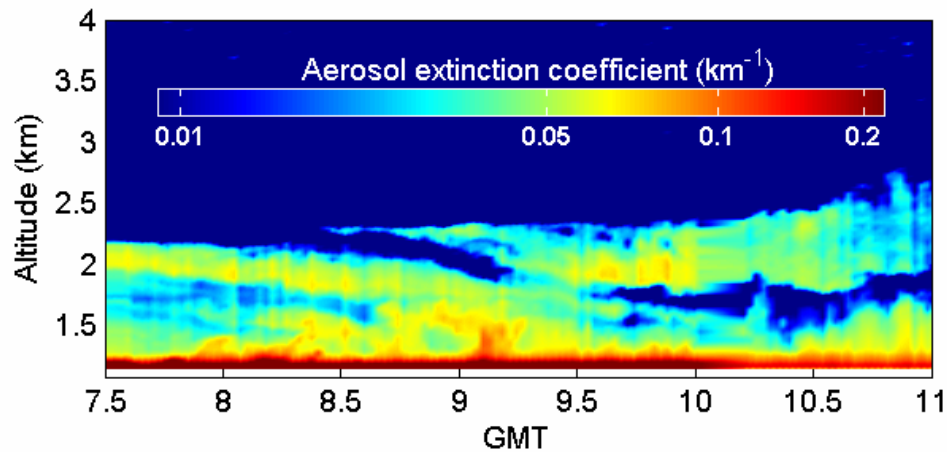


Figure 12: Temporal evolution of the vertical profiles of aerosol extinction coefficient retrieved from LESAA measurements at 532 nm on July 10th 2003.

4.5. Emissions inventories

Detailed emissions inventories in the valleys give information on the spatial distribution and source allocation of many primary species. Figure 13 shows the spatial distribution of NO_x in the Chamonix Valley for the year 1998, and Figure 14 provides the main source allocation for species in the inventory for the same year. Residential heating and traffic are the main sources for the species in the inventory for the same year. Cars are responsible for a large fraction of the CO emissions, while heavy duty vehicles are responsible for most of the NO_x emissions. These emissions are increased by cold starts at low-temperature by local traffic and by the steepness of the road leading to the entrance of TMB.

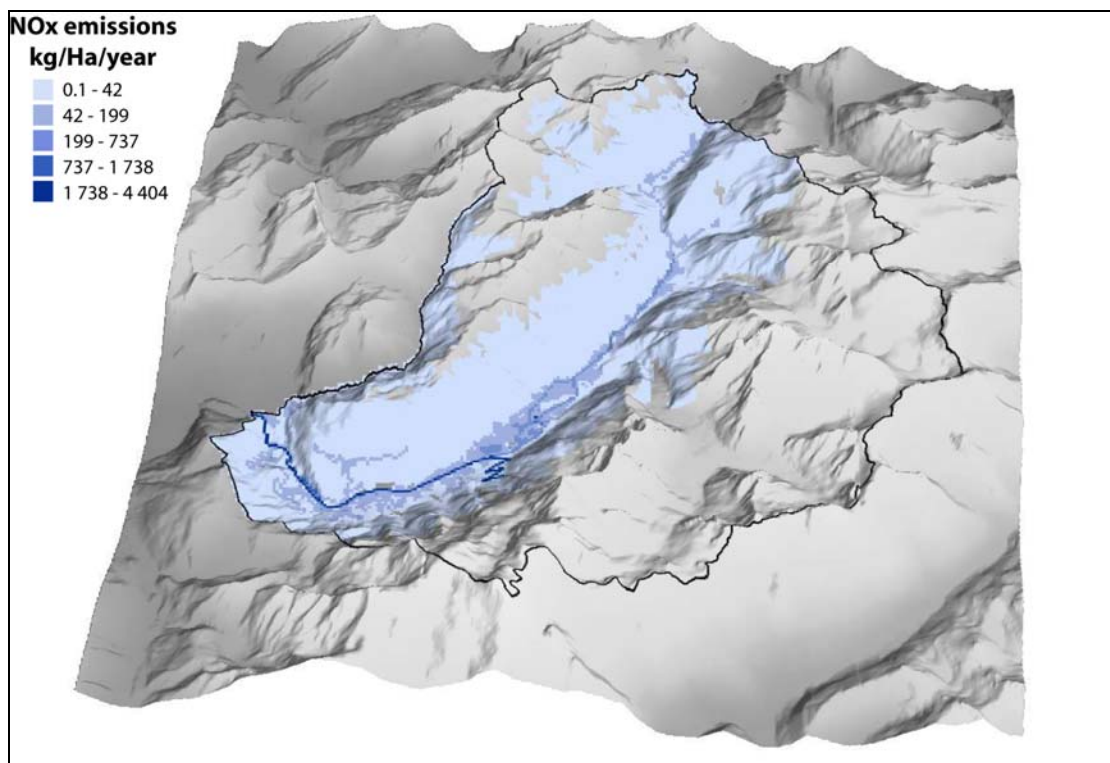


Figure 13: Spatial distribution of emissions of NO_x in the Chamonix Valley in 1998

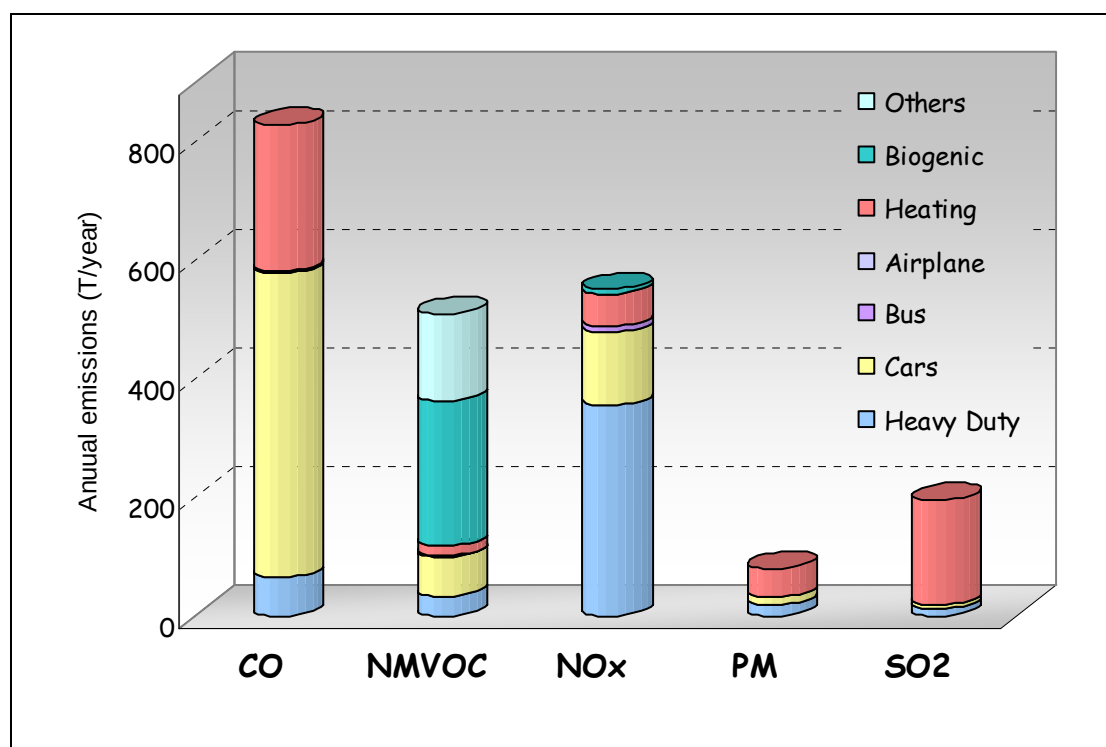


Figure 14: Source allocation of the emissions in the Chamonix valley (T/year) in 1998.

4.6. Modelling

The nudging of several computational domains for both dynamics and chemistry modelling proved to be necessary to correctly model the interactions between regional scales and processes inside the valley. It also helped to prescribe appropriate initial conditions which made the spin up time as low as 5 hr. With this, numerical modelling of atmosphere dynamics proved to be feasible with a resolution as fine as 300 m. This fine resolution was able to represent the reversal of wind direction from down the valley to up the valley in the morning and the opposite at night. Fine-scale modelling also captured the growth of the well-mixed layer during summer time, with evolution generally going from near ground-level up to 1200 meters between approximately 8:00 and 13:00. During the night, the atmosphere cools more quickly at ground-level, the mixing level drops, and primary pollutants remain close to the ground. The correct agreement between the results from the numerical simulation and the

field measurements has been checked for temperature and wind, for ground stations and along the profiles obtained with the wind profiler (Brulfert et al. 2005a,c).

Figure 15 shows the comparison of ozone concentration calculated by the model and observations made at the urban sites in both valleys during the summer 2003 ISC's. These comparisons show reasonable agreement except for the stormy day of July 9, 2003. During the night, ozone is titrated by primary pollutants trapped near the ground, with the model capturing a correct rate for the decrease in concentrations. This suggests that the emissions inventory is globally relevant. Concentrations of ozone remains low even in summer and the valley globally behave as a net sink for this species. The old photochemical age of the air masses at that time (with most values of the indicator $1-(\text{NO}_x/\text{NO}_y)$ lying above 0.6) strongly suggests an efficient vertical mixing of the atmosphere of the valleys with air masses with ozone produced far away in more urbanized regions.

Several other indicators ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$, O_3/NO_z , NO_y (Sillman, 1995)) were derived from the values of concentrations calculated for the lower level of the domain. It can be concluded that at least during the summer 2003 ISC, the ozone production in most of the Chamonix Valley is in a VOC controlled regime (Brulfert et al., 2005c). The ratio XYL/TOL in the model compared well with the measurements (Rouvière et al., 2005) and show high values compatible with distant sources.

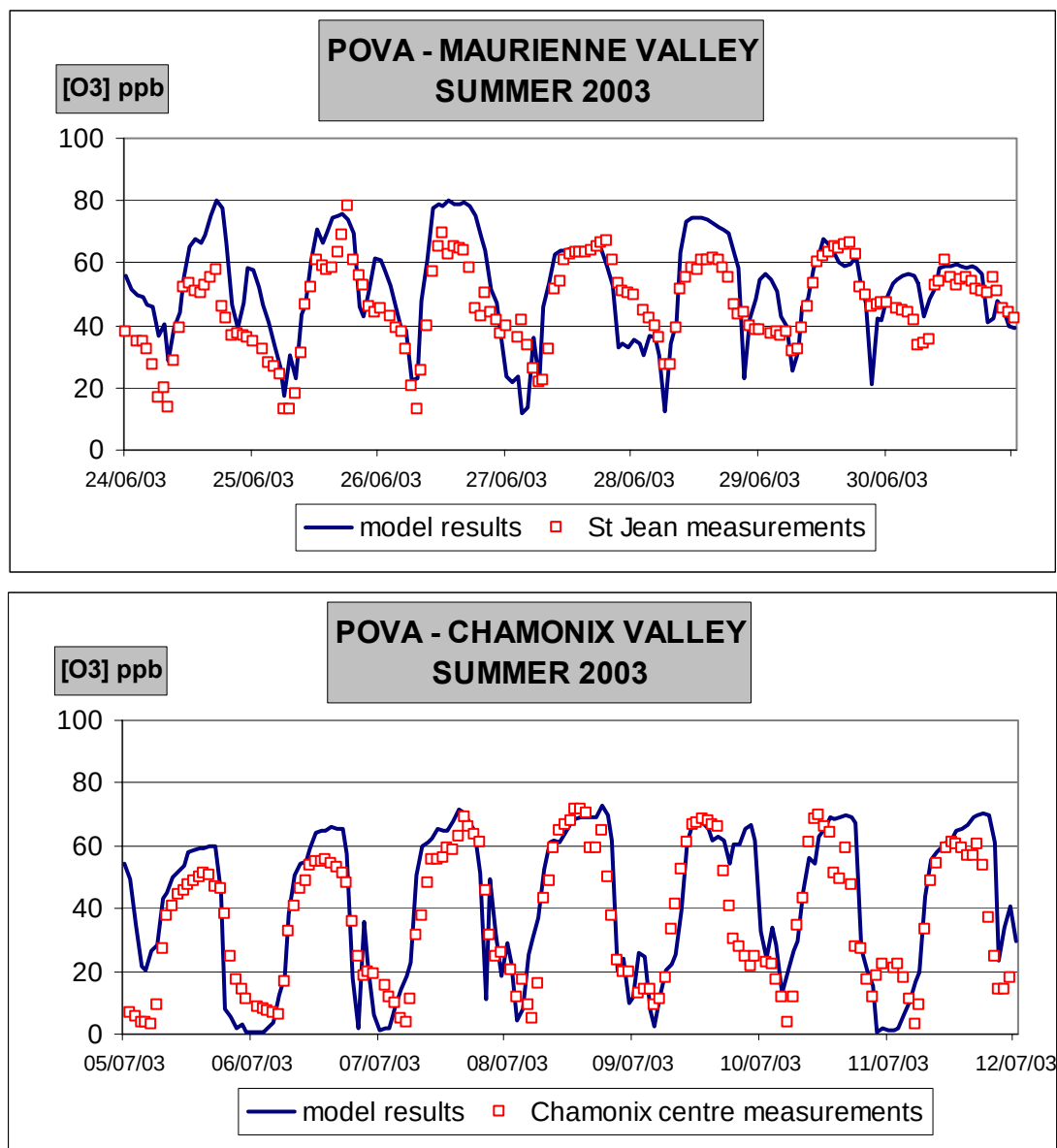


Figure 15: Comparison of measured vs modelled ozone concentrations in Chamonix – centre and Saint Jean de Maurienne for the overall summer 2003 ISC.

5. Conclusions and perspectives

All of the field experiments included in the POVA program are now completed, but many results are still pending. The preliminary outcomes of the program, including some of the highlights presented in this paper, already deliver a great deal of information concerning the

air quality in the valleys and the processes that drive the concentrations of many gaseous and particulate species. As for the aerosol, it seems clear that the impact of local anthropogenic sources is dominant despite the low population in the valleys, with the concentrations being largely modulated by local atmospheric conditions.

Particles present a specific chemical profile compared to that in other urban areas and concentrations follow a deep seasonal cycle linked with the frequency of temperature inversions. However, concentrations and chemistry can also sometimes be influenced by large scale processes like Saharan dust events (Aymoz et al., 2004). Further investigations are currently conducted on many properties of the PM_{10} in the valleys (Jaffrezo et al, 2005b; Goriaux et al., 2005; Greenwald et al., 2005; Marchand et al., 2005).

Conversely, most of the ozone apparently originates from outside of the valleys in summer, which the concentrations being modulated by local processes like titration by NO in the urban areas and close to the main roads. Further modelling studies will be conducted to better understand the complex interplay between atmospheric dynamics and local chemistry leading to the formation and removal of secondary species. These will be connected to the field results obtained with 3-D measurements to further qualify the code in this case of narrow valley and complex dynamics. All these improvements, including the tuning of the emissions inventories for the local sources, will benefit the final developments of the program that will concern the modelling of scenarios for the policy makers.

Acknowledgements

The program POVA was supported in France by Région Rhône Alpes, ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), METL (Ministère de l'Équipement, des Transports et du Logement), MEDD (Ministère de l'Écologie et du Développement Durable), and Primequal 2. We would like to thanks Météo France for providing the meteorological data, and SFTRS, ATMB and DDE Savoie et Haute Savoie for providing the traffic data.

References

Ambrosetti P, Anfossi D, Cieslik S, Graziani G, Lamprecht R, Marzorati A, Nodop K, Sandroni S, Stinge A, and Zimmermann H (1998) Mesoscale transport of atmospheric trace constituents across the central Alps: TRANSALP tracer experiments. *Atmos. Envir.*, 32, 1257-1272.

Anquetin S, Guilbaud C, and Chollet JP (1999) Thermal valley inversion impact on the dispersion of a passive pollutant in a complex mountainous area. *Atmos. Envir.*, 33, 3953-3959.

Aymoz G, Jaffrezo JL, Jacob V, Colomb A, and George Ch (2004) Evolution of organic and inorganic components of aerosol during a Saharan dust episode observed in the French Alps. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 3875-3909.

Aymoz G (2005) Etude de la fraction carbonée de l'aérosol atmosphérique à Chamonix et St Jean de Maurienne : évolutions saisonnières, sources et caractéristiques chimiques. Thèse de l'Université J Fourier, Grenoble, France, 258pp.

Borbon A, Fontaine H, Veillerot M, Locoge N, Galloo JC, and Guillermo R (2001) An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location. *Atmos. Envir.*, 35, 3749-3760.

Bougeault P, Binder P, Buzzi, A, Dirks R, Houze R, Kuettner J, Smith RB, Steinacker R, and Volkert H (2001) The MAP Special Observing Period. *Bull. Am. Met. Soc.*, 82, 433-462.

Brulfert G (2004) Modélisation des circulations atmosphériques pour l'étude de la pollution des vallées alpines. Thèse de l'Université J. Fourier, Grenoble, France, 271pp. Available at http://tel.ccsd.cnrs.fr/documents/archives0/00/00/79/82/index_fr.html.

Brulfert G, Chemel C, Chaxel E, and Chollet JP (2005a) Modelling photochemistry in alpine valleys. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2341-2355.

Brulfert G, Chollet JP, Jouve B, and Villard H (2005b) Atmospheric emission inventory of the Maurienne valley for an atmospheric numerical model. *Sci. Tot Environ.*, 349, 232-248.

Brulfert G, Chemel C, Chaxel E, and Chollet JP (2005c) High-resolution numerical simulation of air quality in Chamonix valley: indicators for the regime controlling ozone production. Submitted to *Atmos. Environ.*

Carnuth W, and Trickl T (2000) Transport studies with the IFU three-wavelength aerosol lidar during the VOTALP Mesolcina experiment. *Atmos. Envir.*, 34, 1425-1434.

Chazette P, Couvert P, Randriamiarisoa H, Sanak J, Bonsang B, Moral P, Berthier S, Salanave S, and Toussaint F (2005a) Three dimensional survey of pollution during winter in French Alps valleys. *Atmos. Env.*, 39, 1037-1047.

Chazette P., Randriamiarisoa H, Sanak J, Couvert P, and Flamant C (2005b) Optical properties of urban aerosol from airborne and ground-based in situ measurements performed during the Etude et Simulation de la Qualité de l'air en Ile de France (ESQUIF) program. *J. Geophys. Res.*, 110 (D2), Art. No. D02206.

Chemel C, Chollet JP, Brulfert G, and Chaxel E (2006) Observations of the daytime boundary layer in deep alpine valleys. *Boundary-Layer Meteorology*, 119, 239-262.

Clappier A (1998) A correction method for use multidimensionnal time splitting advection algorithms: application to two and three dimensional transport. *Mon. Wea. Rev.*, 126, 232-242.

Coll I, Pinceloup S, Perros PE, Laverdet G, and Le Bras G (2005) 3D analysis of the high ozone production rates observed during the ESCOMPTE campaign. *J. Atmos. Res.*, in press.

Colomb A (2002) Les composés organiques volatils dans les Vallées Alpines: sources, évolutions et transformations. Thèse de l'Université J. Fourier, Grenoble, France, 346pp.

Couach, O, Balin I, Jiménez R, Ristori R, Kirchner F, Perego S, Simeonov V, Calpini B, and Van den Bergh H (2003) Investigation of the ozone and planetary boundary layer dynamics on the topographically-complex area of Grenoble by measurements and modelling. *Atmos. Chem. and Phys.*, 3, 549-562.

Dosio A, Emeis S, Graziani G, Junkermann W, and Levy A (2001) Assessing the meteorological conditions of a deep Italian Alpine valley system by means of a measuring campaign and simulations with two models during a summer smog episode. *Atmos. Envir.*, 35, 5441-5454.

EEA (2001) European Environment Agency: Road freight transport and the environment in mountainous areas. http://reports.eea.eu.int/technical_report_2001_68/en/tech_68.pdf. Techn. Rep. n° 68, 67pp.

EMEP CORINAIR, 2004 : available at <http://reports.eea.eu.int/EMEPCORINAIR4/en>

Espace Mont Blanc (2003) Technical report of the study Air Espace Mont Blanc, 147pp. Available at <http://www.espace-mont-blanc.com>.

Fontaine H (2000) Les Composés Organiques Volatils dans les gaz d'échappement des automobiles : Etablissement de profils d'émission représentatifs de différentes conditions de conduite. Thèse de l'Université Technologique de Compiègne, France, 287pp.

Furger M, Dommen J, Graber WK, Poggio L, Prévôt ASH, Emeis S, Trickl T, Gommerscheid B, Neininger B, and Wotawa G (2000) The VOTALP Mesolcina Valley Campaign 1996 – concept, background and some highlights. *Atmos. Envir.*, 34, 1395-1412.

Geffroy S, Frejafon E, and Rairoux P (2005) Atmospheric aerosol size retrieval from lidar data applying genetic algorithm approach. In prep for *J. Geophys. Res.*

Gong W, and Cho H-R (1993) A numerical scheme for the integration of the gas phase chemical rate equations in a three-dimensional atmospheric models. *Atmos. Envir.*, 27, 2147-2160.

Goriaux M, Jourdain B, Wortham H, Besombes JL, Marchand N, Leoz-Garzianda E, and Albinet A (2006) Field comparison of particulate PAH measurements using a low flow denuder device and conventional sampling systems. Accepted in *Env. Sci. Tech.*

Greenwald R, Bergin MH, Jaffrezo JL, Besombes JL, and Aymoz G (2006) Size-resolved, real-time measurement of water-insoluble aerosols in the Chamonix and Maurienne valleys of alpine France. *J. Geophys. Res.*, 111 (D9), Art. No. D09307.

Grell GA, Dudhia J, and Stauffer J (1994) A description of the Fifth-generation Penn State/NCAR Mesoscale Model (MM5). NCAR Tech Note TN-398, 122 pp.

Grell GA, Emeis S, Stockwell WR, Schoenemeyer T, Forkel R, Michalakes J, Knoche R, and Seidl W (2000) Application of a multiscale coupled MM5/chemistry model to the complex terrain of the VOTALP valley campaign. *Atmos. Envir.* 34, 1435-1453.

Jaffrezo JL, Aymoz G, Cozic J, Chapuis D, and Maenhaut W (2005a) Seasonal variation of PM₁₀ main constituents in two valleys of the French Alps. I: EC / OC fractions In prep. for Atmos. Chem. Phys., Special issue on 8th ICCP in Vienna.

Jaffrezo JL, Aymoz G, and Delaval C (2005b) Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps. Atmos. Chem. Phys., 5, 2809-2821

Larssen S, Sluyter R, and Hemis C (1999) Criteria for EUROAIRNET, the EEA air quality monitoring and information network. <http://reports.eea.eu.int/TEC12/en>

Lehning M, Richner H, and Kok GL (1996) Pollutant transport over complex terrain : flux and budget calculations for the POLLUMET field campaign. Atmos. Envir., 30, 3027-3044.

Löffler-Mang M, Zimmermann H, and Fiedler F (1998) Analysis of ground based operational network data acquired during the September 1992 TRACT campaign. Atmos. Envir., 32, 1229-1240.

Marchand N (2003) Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique : cas de deux vallées alpines (Chamonix et Maurienne) et développement analytique. Thèse de l'Univ. De Savoie, Chambéry, France, 339pp.

Marchand N, Besombes JL, Chevron N, Masclet P, Aymoz G, and Jaffrezo JL (2004) Temporal evolution and source examination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two French Alpine valleys. Atmos. Chem. Phys., 4, 1167-1181.

Marchand N, Aymoz G, Jaffrezo JL, Masclet P, and Besombes JL (2005) Biomass burning indicators in the aerosol of Alpine valleys. In prep for Atmos. Chem. Phys.

Monod A, Sive BC, Avino P, Chen T, Blake DR, and Rowland FS (2001) Monoaromatic compounds in ambient air of various sites : a focus on correlation between the xylenes and ethylbenzene. Atmos; Envir., 35, 135-149.

Noilhan J, and Planton S (1989) A simple parametrization of land surface processes for meteorological models. *Mon. Weath. Rev.*, vol 117, 536-549.

Pleim JE, and Xiu A (1995) Development and testing of a surface flux and planetary boundary layer model for application in mesoscale models. *J. Appl. Meteor.*, vol 34, 16-32.

Prévôt ASH, Dommen J, Bäumle M, and Furger M (2000) Diurnal variations of volatile organic compounds and local circulation systems in an Alpine valley. *Atmos. Envir.*, 34 (9), 1413-1423.

Putaud JP, and 21 others (2004) A European aerosol phenomenology – 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos. Envir.*, 38, 2579-2595.

Rouvière A, Brulfert G, Chemel C, Jacob V, Baussand P, and Chollet JP (2005) Volatile organic compounds in the atmosphere of deep narrow alpine valleys: measurement and numerical modelling. *Environ. Sci. and Poll. Res.*, in revision.

SAEFL (2003) Modelling of PM₁₀ and PM_{2.5} ambient concentrations in Switzerland : 2000 and 2010. *Environ. Doc. N°169*, 118pp. Available at http://www.umwelt-schweiz.ch/buwal/fr/fachgebiete/fg_luft/publikationen/luftbelastung/

Schmidt H, Derognat C, Vautard R, and Beekmann M (2001) A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe. *Atmos. Envir.*, 35, 6277-6297.

Sillman S (1995) The use of NO_y, H₂O₂, and HNO₃ as indicators for ozone-NO_x-hydrocarbon sensitivity in urban locations. *J. Geophys. Res.*, 100, D7, 14,175-14,188.

Stockwell WR, Kirchner F, Kuhn M, and Seefeld S (1997) A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *J. Geophys. Res.*, 102, D22, 25,847-25,879.

Whiteman CD (1982) Breakup of temperature inversions in deep mountain valleys: Part I. Observations, *J. Appl. Meteor.*, 21, 270-289.

Wotawa G, and Kromp-Kolb H (2000) The research project VOTALP – general objectives and main results. *Atmos. Envir.*, 34, 1319-1322.

Xue M, Doegemeier KK, and Wong V (2000) The advanced regional prediction system (ARPS) – a multiscale non hydrostatic atmospheric simulation and prediction model, part I : Model dynamics and verification. *Met. Atm. Phys.*, 75, 161-193.

Xue M, Doegemeier KK, Wong V, Shapiro A, Brewstler K, Carr F, Weber D, Liu Y, and Wang D (2001) The advanced regional prediction system (ARPS) – a multiscale non hydrostatic atmospheric simulation and prediction model, part II : Model physics and applications. *Met. Atm. Phys.*, 76, 143-165.

Comparaison de mesures de terrain des HAP particulières réalisées avec un appareil bas volume muni d'un dénudeur et des systèmes de prélèvements conventionnels

M. Goriaux, B. Jourdain, B. Temine, J.-L. Besombes, N. Marchand, A. Albinet, E. Leoz-Garziandia, H. Wortham

Environmental Science and Technology, 40, 6398-6404 (2006)

Résumé

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés carbonés complexes émis dans l'atmosphère lors de divers processus de combustion. La toxicité de bon nombre d'entre eux est reconnue et bien documentée. La détermination de leurs concentrations atmosphériques est essentielle afin de mieux comprendre et de développer de futures stratégies de lutte contre la pollution atmosphérique. Par conséquent, afin d'homogénéiser les résultats obtenus, il est important de définir des protocoles de prélèvement normalisés. Dans cette optique, des prélèvements de terrain ont été réalisés dans différentes conditions environnementales (74 échantillons) en utilisant simultanément un échantillonneur conventionnel et un échantillonneur équipé d'un tube dénudeur en amont du filtre de collecte. Les résultats expérimentaux présentés dans ce travail montrent que les concentrations atmosphériques des HAP particulières sont sous-estimées d'un facteur minimum de 2 en utilisant un échantillonneur conventionnel. Les différences entre les résultats obtenus avec les deux types d'échantillonneurs employés sont très variables selon le composé considéré et les campagnes de terrain prises en compte. Ces différences peuvent être expliquées par une dégradation des HAP particulières qui peut avoir lieu dans l'atmosphère et sur le filtre. Ces observations sont particulièrement inquiétantes car les concentrations atmosphériques des HAP déterminées par les échantillonneurs conventionnels non équipés d'un piège à ozone peuvent être sous estimées de plus de 200%. Ce phénomène est particulièrement marqué pour des échantillons collectés à proximité des sources d'émissions d'HAP particulières et pour des composés fortement réactifs tels que le benzo[a]pyrène.

Field Comparison of Particulate PAH Measurements Using a Low-Flow Denuder Device and Conventional Sampling Systems

M. GORIAUX,[†] B. JOURDAIN,^{*,†}
B. TEMIME,[†] J.-L. BESOMBES,[‡]
N. MARCHAND,^{†,‡} A. ALBINET,[§]
E. LEOZ-GARZIANDIA,[§] AND
H. WORTHAM[†]

Laboratoire Chimie et Environnement (LCE), Université de Provence, Case 29, 3 place V. Hugo, 13331 Marseille Cedex 03, France, Laboratoire Chimie Moléculaire et Environnement (LCME), Université de Savoie ESIGEC, 73376 Le Bourget du Lac Cedex, France, INERIS, DRC/AIRE, Parc Technologique ALATA, BP2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France

Polyaromatic hydrocarbons (PAHs) are complex carbonaceous compounds emitted to the atmosphere by various combustion processes. Because the toxicity of many of them is now well recognized and documented, the determination of their atmospheric concentrations is of great interest to better understand and develop future atmospheric pollution control strategies. Hence, a common sampling protocol has to be defined to homogenize the results. With this goal in mind, field studies were carried out under different environmental conditions (74 samples) by simultaneously operating both a conventional sampler and a sampler equipped with a denuder tube upstream from the filter. The experimental results presented in this work show that the atmospheric particulate PAH concentrations are underestimated at least by a factor of 2 using a conventional sampler. The discrepancy between the two kinds of samplers used varied a lot from one compound to another and from one field campaign to another. This discrepancy may be explained by a simple degradation of particulate PAH in the natural atmosphere and on the filter. This is particularly worrisome because, based on the results presented in this work, the atmospheric PAH concentrations measured using conventional samplers not equipped with an ozone trap can underestimate the PAH concentration by more than 200%. This is especially true when the samples are collected in the vicinity of the point source of particulate PAHs and for highly reactive compounds such as benzo[*a*]pyrene.

Introduction

To date, one of the top research priorities of field and laboratory campaigns remains the measurement of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Because of their toxicity, their atmospheric concentrations are an

important parameter used to monitor and manage air quality. Given the European Union directive No. 2004/107/CE (1), the member states are required to monitor the atmospheric mixing ratios of cadmium, nickel, mercury, benzo[*a*]pyrene, and other PAHs (threshold value for benzo[*a*]pyrene: $1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$). Nevertheless, the monitoring of semivolatile compounds such as PAHs is complicated by their reactive breakdown between the gas and particulate phases. Moreover, because the impact of PAHs on human health and their atmospheric behavior has been shown to depend heavily on their atmospheric physical state, an accurate assessment of the atmospheric PAH concentration requires the analysis of both the gas and particulate phase. PAH monitoring is usually performed using high- or low-volume samplers (HVS, LVS) in which the particulate phase is first trapped on a filter and the gaseous phase is trapped on a solid adsorbent located downstream from the filter. The success of this technique is due to both its robustness and its ease of handling. Unfortunately, this sampling technique has been shown to suffer from various sampling artifacts (2, 3).

In the particulate phase, positive artifacts (overestimation of the particle phase concentrations) are mainly due to sorption of gaseous compounds on the filter, while negative artifacts (underestimation of the particle phase concentrations) result from the volatilization of particulate PAH from the filter. Moreover, chemical degradations of PAHs by oxidizing compounds such as nitrogen oxides (NO_x), hydroxyl radical (OH), and ozone (O_3) may occur during sampling. As reported in the literature, the importance of these various artifacts is very variable. For example Grosjean et al. (4) and Coutant et al. (5) did not observe, under field sampling conditions, a correlation between atmospheric concentrations of reactive species and particulate PAH. On the other hand, Pitts et al. (6) and most recent field studies (7, 8) have shown a significant degradation of particulate PAHs by ozone trapped on a filter inducing an underestimation of the atmospheric PAH concentrations. Thus, it seems that the importance of the sampling artifacts depends mainly on sampling conditions such as temperature or atmospheric concentrations of PAH and oxidants (9–11).

To reduce artifacts induced by conventional samplers, denuder sampling devices were developed (12–15). The denuder sampler systems were designed to trap the gas phase on a solid sorbent coated on the surface of the trap prior to collecting the particulate phase on a filter. This methodology avoids the phenomenon of adsorption of the gas phase on the filter and reduces the desorption artifact by collecting the volatilized fraction on a sorbent cartridge placed downstream from the filter. Finally, the chemical degradation of particulate PAHs may be reduced because the sorbent coated on the denuder tubes may remove the oxidizing species included in the gas phase (5, 7, 16).

The aim of the present work is to compare the PAH concentrations obtained with conventional samplers and denuder tubes operated under various environmental conditions in the natural atmosphere. Six field campaigns were carried out (3 in the summer and 3 in winter) at three different sampling sites corresponding to a total of 74 collected samples. Because gaseous PAHs were not collected using a conventional sampler only the results obtained with particulate PAHs will be discussed.

Experimental Section

Sampling Sites and Operating Conditions. Experiments were carried out on three sampling sites located in the Mediterranean (Marseilles) and Alpine (Chamonix and Orelle) French

* Corresponding author current address: LGGE – CNRS, 54 rue Molière, 38402 St. Martin d'Hères, France; phone: +33 476824207; fax: +33 476824201; e-mail: bruno.jourdain@lgge.obs.ujf-grenoble.fr.

[†] Université de Provence.

[‡] Université de Savoie ESIGEC.

[§] INERIS, DRC/AIRE, Parc Technologique ALATA.

regions. They were chosen as a result of different environmental (different pollution sources and levels) and atmospheric (solar irradiation, temperature, and concentrations of oxidants) conditions.

In the Chamonix valley, sampling was carried out in a suburban area (Clos de l'Ours) located approximately 2 km from Chamonix and 0.5 km from a highway. The city of Chamonix (between 10,000 and 50,000 inhabitants depending on the tourist season) is a polluted city because of (1) heavy traffic resulting from the transport and tourist traffic between France and Italy, (2) intense wood burning in winter for domestic heating, and (3) the thin mixing layer in winter due to the orography.

The second sampling station was located in a rural area in the Maurienne valley in the French Alps. Sampling was carried out in the vicinity of Orelle, a small village of less than 1000 inhabitants without any important PAH emission sources. The nearest highway and a major city were about 1.5 and 10 km away, respectively.

The third sampling site was located in Marseilles (South of France), which is a major city (800,000 inhabitants) of the Mediterranean area characterized by an important solar irradiation, heavy traffic, and heavy industrial activities. The sampling site was located in a downtown park "Cinq Avenues" away from direct emissions of PAHs. Sampling was carried out only during daytime under sunny conditions in July 2004.

Table S1 in the Supporting Information summarizes dates, locations, and the main characteristics of the sampling conditions.

Sampling Procedures. The experimental sampling systems used in this work to carry out the field campaigns can be divided into two categories: (1) the conventional system, and (2) the denuder device. These two sampling techniques have been detailed previously (17–20), therefore, only experimental details that are relevant to this work are described below.

Conventional Sampler. Using the conventional sampler, the particle phase was trapped on a glass fiber filter, Teflon-coated glass fiber filter, or quartz filter. The choice of the sampling matrix depended on the laboratory operating the sampling device. Experimental details are given in Table S2 in the Supporting Information.

Denuder System. The annular denuder sampling device consisted of an 8-channel denuder tube (URG) on which 0.5 g of XAD4 finely crushed resin was deposited (20) to trap gaseous PAHs. Located downstream, a 4-stage filter-pack (URG) was installed to trap particulate PAHs and their volatilized fractions. This included a Teflon-coated glass fiber filter and 2 g of XAD2 resin as a backup adsorbent. The procedure used to clean the filters and the XAD resin and to condition the annular denuder has been described in detail elsewhere (20). During sampling, the device was maintained vertically to avoid particle loss in the tube by sedimentation. When sampling times were shorter than those of the conventional samplers (winter 2003), the mean values of two consecutive samplings were calculated. The collection efficiency of gaseous PAHs and the transmission efficiency of atmospheric particles by the annular denuder tube were experimentally determined (20, 21). As will be detailed below, the XAD4 coated tube also acted as an efficient ozone trap—a property which appears to be of major importance in this study. Details are given in Table S2.

The following two kinds of sampling devices were operated on the three sampling sites.

(1) An HVS was operated by LCME to collect the particulate fraction in Chamonix and Orelle both in winter and in summer (2003). Moreover, INERIS used an HVS in Orelle during the summer, in Marseilles and in Chamonix (winter 2005). Finally, an LVS was operated by LCE in Marseilles and in Chamonix (winter 2005).

(2) Simultaneously, a low-volume denuder sampler was operated by LCE to trap gaseous and particulate PAH during each campaign.

Analytical Method. Samples collected by the LCME and INERIS groups were stored at -18°C while those collected by LCE were stored in dichloromethane at 4°C until extraction. The extraction step was carried out in organic solvent using either ultrasound (LCE), a self-acting Soxhlet system (BUCHI B-811) (LCME) or accelerated solvent extraction (DIONEX-ASE) (INERIS). The PAH analyses were performed on reversed-phase high-performance liquid chromatograph equipped with a C18 column and a fluorescence detector. Ten PAHs (fluoranthene, pyrene, benz[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenz[a,h]anthracene, benzo[ghi]perylene, and indeno[1,2,3-cd]pyrene) were analyzed and quantified in the particulate phase. Details of the specific extraction and analytical procedures used by the three laboratories as well as references are presented in Table S2. Blanks, detection limits, and quantification limits are given in Table S3.

Analytical Inter-Comparison Campaign. Because the samples were prepared by different laboratories using their own methodologies, an inter-comparison campaign [as part of INERIS program (22)] was carried out. Details and limited implication for the present study are discussed in the Supporting Information section: the analytical results were harmonious for the standard solutions and values were a little more dispersed for real samples. The variability of the results was over 20–30% in only a few cases and generally, when compounds were at very low concentrations close to the corresponding detection limits. The variability alone cannot explain the large differences observed between the two kinds of samplers as discussed in the next section.

Results and Discussion

Figure 1 presents a general survey of the results obtained for benzo[a]pyrene (BaP). This compound was chosen among the PAHs studied in the present work because of both its high toxicity and the decision of the European Air Quality Control Agencies to use it to estimate atmospheric contamination by PAHs (1). In this figure, the concentrations obtained with the denuder and the conventional samplers are presented together with the ratio existing between these two concentrations (denuder/conventional). This ratio is shown hereafter depending on the compounds under study: R_{BaP} for benzo[a]pyrene, R_{BghiP} for benzo[ghi]perylene, and R_{PAH} for all PAHs. A ratio $R_{\text{PAH}} > 1$ indicates that the PAH concentrations measured with the denuder sampling line are higher than those obtained with the conventional sampling system. Finally, the ozone and NO_x levels, as well as the atmospheric temperatures, are indicated to study the possible influence of these environmental parameters on the sampling artifact.

In the majority of samples and for the majority of compounds the particulate PAH concentrations measured with the denuder sampling line are higher than those measured with the conventional device (Figure 2). For the various PAHs under study during all the campaigns, the higher R_{PAH} values are, by decreasing order, benzo[a]pyrene > benzo[ghi]perylene > pyrene $\approx$ benz[a]anthracene $\approx$ benzo[b]fluoranthene $\approx$ benzo[k]fluoranthene. On the other hand, little or no significant difference is observed for fluoranthene, chrysene, dibenz[a,h]anthracene, or indeno[1,2,3-cd]pyrene (Figure 2 and Table 1). Finally, the differences between the two kinds of samplers are not the same from one field campaign to another. Greater differences are observed under cold winter conditions characterized by high PAH concentrations (Alpine Valleys, winter 2003), while the smaller differences are obtained under summer conditions (Marseilles, summer 2004).

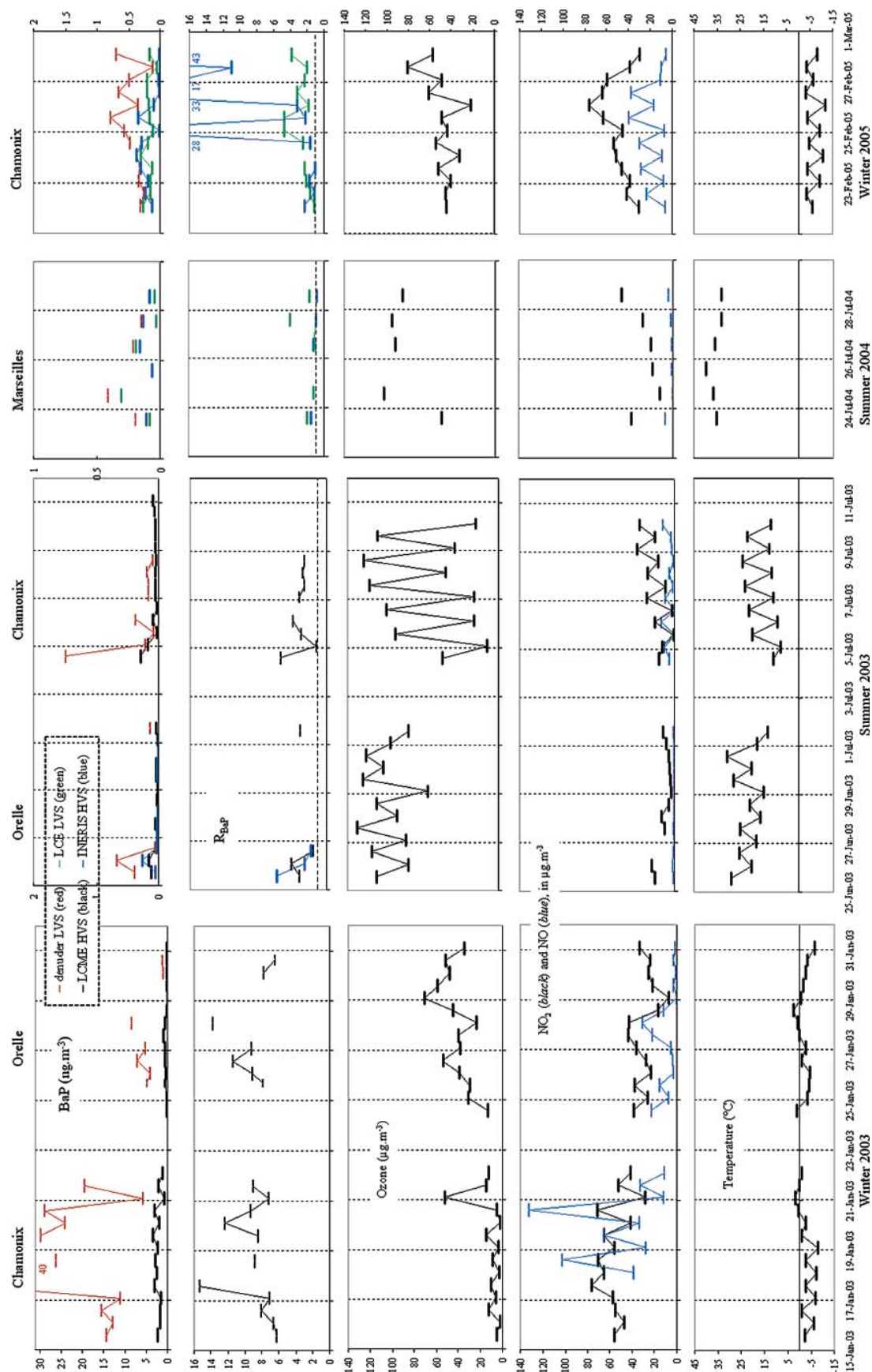


FIGURE 1. Set of raw data obtained for benz[a]pyrene with conventional (HVS or LVS, see text) and denuder samplers, evolution of R_{BaP} ratio, and environmental parameters (ozone, nitrogen oxides, and temperature) during different field campaigns. During the campaign carried out in Marseille (summer 2004) only daytime data are available.

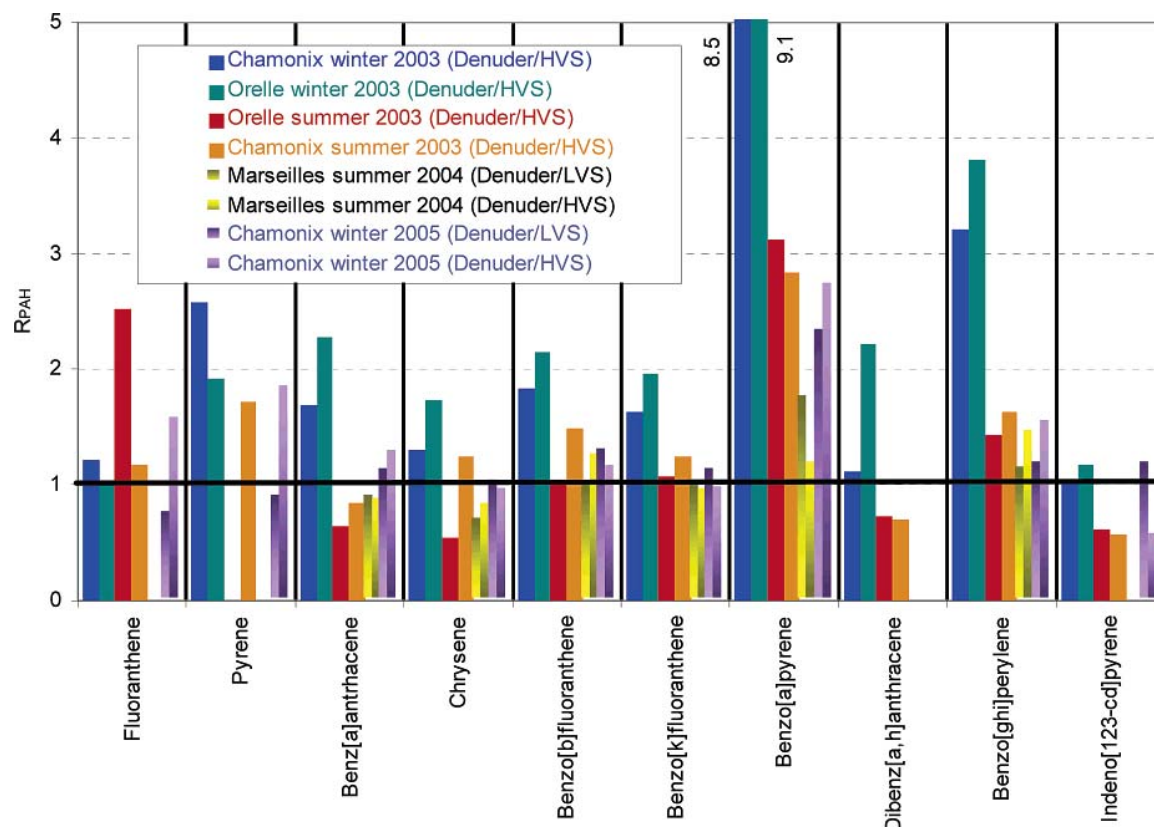


FIGURE 2. Median values of R_{PAH} for PAHs within each campaign (denuder sampler/conventional sampler).

TABLE 1. Scales of Volatility and Observed R_{PAH} Values for the Compounds Under Study

P_L 25 °C (Pa) ^a	decreasing volatility	R_{PAH} (rough size)	decreasing R_{PAH} (average value) ^b
$4.79 \cdot 10^{-3}$	pyrene	2–10	benzo[a]pyrene (6.2)
$7.85 \cdot 10^{-3}$	fluoranthene		
$2.88 \cdot 10^{-4}$	chrysene	1–4	benzo[ghi]perylene (2.2)
$3.14 \cdot 10^{-4}$	benz[a]anthracene		
$1.27 \cdot 10^{-5}$	benzo[a]pyrene	1–2.5	pyrene (1.9), benz[a]anthracene (1.8), benzo[b]fluoranthene (1.5), benzo[k]fluoranthene (1.4)
$2.36 \cdot 10^{-5}$	benzo[k]fluoranthene		
$2.54 \cdot 10^{-5}$	benzo[b]fluoranthene		
$1.05 \cdot 10^{-6}$	dibenz[a,h]anthracene		
$1.18 \cdot 10^{-6}$	indeno[1,2,3-cd]pyrene	< 1.5	dibenz[a,h]anthracene (1.4), chrysene (1.2), fluoranthene (1.2), indeno[1,2,3-cd]pyrene (1.0)
$7.78 \cdot 10^{-7}$	benzo[ghi]perylene		

^a Data from Offenberg and Baker (25). ^b Average value given as an indication but should be considered with caution since it strongly depends on the field campaign (see for example the variability of R median values in Figure 2).

Despite this heterogeneity between the various campaigns, a relatively good correlation is observed between the two sampling lines within each campaign even for compounds such as benzo[a]pyrene and benzo[ghi]perylene, for which the differences are maximum (see for example Figure S2).

Few field studies have already reported similar discrepancies between conventional and denuder sampling systems (7, 8, 23). To investigate the origin of such differences various hypotheses were tested: volatilization and/or chemical degradation of filter-bound PAH particles with the conventional sampler. Each of the possibilities is discussed below in the light of our new results.

Blow Off Phenomenon from the Filter of the Conventional Sampler. The “blow off” of PAHs from particles collected on the filter occurs if either a significant increase in temperature takes place during sampling or the ambient

PAH concentration in the gaseous phase decreases (24), or simply due to the pressure drop associated with the sampling through the filter. This phenomenon induces an underestimation of the PAH concentrations in the particulate phase and an overestimation of the PAHs in the gaseous phase. This artifact is minimized by using a denuder sampler instead of a conventional sampler, because a back-up sorbent placed downstream from the filter traps the PAH volatilized from particles.

Assuming the hypothesis of a blow off artifact, the R_{PAH} should be proportional to the vapor pressure of the compound under study. Nevertheless, no relationship is observed between the scale of volatility (assessed from the vapor pressure) and the R_{PAH} (Table 1). Thus, a large R_{PAH} is expected for fluoranthene, pyrene, and benz[a]anthracene, which are among the more volatile PAHs under study, and a small ratio is expected for benzo[a]pyrene or benzo[ghi]perylene which

are the less volatile PAHs. Yet, the opposite results were observed. Moreover, the higher R_{PAHs} were obtained during the winter field campaigns which are characterized by low ranges of temperature, whereas the volatilization phenomenon should be maximal in summer when the range of temperature is high (Figure 1).

These observations do not mean that no blow off occurs from the filter of the conventional device. Nevertheless, if it occurs, the volatilization phenomenon is of minor importance and cannot explain the important differences observed between the two kinds of samplers for the less volatile PAHs such as benzo[a]pyrene and benzo[ghi]perylene.

Influence of Gaseous Oxidants during Sampling. The degradation of particulate PAHs deposited on filters and exposed to gaseous oxidants such as $\bullet\text{OH}$, ozone, and nitrous oxides has been observed in previous work (6, 16, 26–34). Most of them have shown that benzo[a]pyrene (6, 27, 31, 33, 34) and benzo[ghi]perylene (27) are the more reactive PAHs.

To study the chemical degradation of PAH during trapping with the high-volume sampler, Tzapakis and Stephanou (7) compared the results obtained using 2 conventional HVS. One of them was equipped with a denuder system placed upstream from the filter to remove the atmospheric gaseous oxidants. The following three field campaigns corresponding to different environmental conditions were carried out.

(1) *In a Remote Mediterranean Marine Station in Crete.* The atmospheric conditions were characterized by ozone concentrations of about $115 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and because low concentrations of PAHs were expected, long sampling times (24 h) were used (5 samples).

(2) *Downtown in Heraklion, the Largest City of Crete.* The ozone mixing ratio was about $110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ but because of the important car traffic, high concentrations of PAHs were expected to make it possible to reduce the sampling time to 2 h (3 samples).

(3) *In a Remote Continental Site, in the Finish Boreal Forest.* This site was characterized by low concentrations of ozone (mixing ratio mean of $54 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and PAHs requiring sampling times of 24 h (4 samples).

Similar to the results presented here, Tzapakis and Stephanou (7) have reported differences greater than a factor of 2 between the concentrations of several particulate PAHs measured using the two sampling lines. They underlined the predominant role of both ozone levels and sampling time on the magnitude of the sampling artifact. Moreover, these authors noted that most of the PAHs were able to react with ozone during sampling and that the more reactive compounds were cyclopenta[cd]pyrene, dimethyl-phenanthrene, benzo[a]pyrene, anthranthrene, and pyrene.

In another work, which focused on PAHs in the atmosphere of Munich (Germany) (8), Schauer and co-workers carried out 19 samplings using 2 low-volume samplers. One of them was equipped with a denuder coated with activated carbon and placed upstream from the filter to trap the gaseous phase. The ratio between the concentrations of PAH measured simultaneously with the two sampling lines was above 2.4 for 5- and 6-ring PAHs such as benzo[b]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenz[a,h]anthracene, benzo[ghi]perylene, and indeno[1,2,3-cd]pyrene. These authors reported a good correlation between the ozone levels and the ratio of the concentrations measured from the two sampling lines. According to this result they have suggested “if their results were corroborated by further experiments” the possibility to correct the concentrations of PAH obtained with the conventional sampler by using the equation of their regression line and the mean concentration of ozone measured in the atmosphere during sampling.

In the work presented here, the denuder tube used to trap gaseous phase was coated with XAD4 resin. It was observed that this adsorbent could remove the oxidizing

compounds such as ozone. To quantify the efficiency of the XAD4 denuder to remove ozone, laboratory tests were carried out by blowing known concentrations of ozone through a denuder tube coated with XAD4 at a flow rate ranging between 1 and $3 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. For these tests, ozone was produced electrically by an ozonizer (aqua-sander model C25). This primary gas flux was diluted using clean air to reach concentrations ranging between 200 and $700 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ which was in the same order of magnitude as atmospheric concentrations. The ozone level was measured upstream and downstream from the denuder tube using an Environment S.A. O_3 41M analyzer. The results obtained show that ozone was quantitatively trapped (or destroyed) by the denuder up to a threshold corresponding to the breakthrough of the denuder. The amount of ozone corresponding to this breakthrough was $100\text{--}150 \mu\text{mol}$ of O_3 , (Figure S3) whatever the gas flux velocity and the ozone concentrations. It is important to observe that during the field campaigns involved in the present study, this threshold was never reached (maximum of $80 \mu\text{mol}$ of O_3 in summer 2003 corresponding to mean ozone levels of $131 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ at a flow rate of $2.4 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ for a sampling time of 12 h).

Therefore, we can assert that the filter placed downstream from the denuder tube was not (or only slightly) exposed to atmospheric ozone during sampling unlike the filter of the conventional sampling lines. This can significantly reduce the chemical degradation artifact on the denuder sampling device and explain the higher concentration of particulate PAHs measured with this kind of sampler.

As mentioned above, ozone is not the only oxidant which can react with PAHs. Chemical reactions have been observed in previous studies with compounds such as hydroxyl radicals and nitrous oxides (6, 16, 26–34). Nevertheless, it is not necessary to carry out laboratory experiments to test the trapping efficiency of these compounds by the XAD4 denuder because the kinetic reaction of PAHs with nitrous oxides is reported to be of minor importance compared to the observed kinetics with ozone (6, 27, 28, 33). The $\bullet\text{OH}$ radical is regarded as the most important atmospheric oxidant so its reactivity had to be investigated in this work. Due to its reactivity, its lifetime (in the range of 1 s) is in the same order of magnitude as the residence time of the gaseous species in the denuder tube. Thus, an important fraction of the atmospheric $\bullet\text{OH}$ will be destroyed in the denuder tube. Moreover, due to its design, all gaseous compounds passing through the denuder will reach the walls of the tubes during their residence. Thus, because it is generally admitted that $\bullet\text{OH}$ is deactivated by contact with any solid surface, we can assert that the filter placed downstream from the denuder was not exposed to $\bullet\text{OH}$ radicals during sampling unlike the filter of the conventional sampling lines. The effects of $\bullet\text{OH}$ and ozone are additives and can explain the higher PAH concentrations measured with the denuder sampling line.

Unlike Schauer and co-workers (8), we observed no correlation between R_{PAH} (particularly R_{BaP} and R_{BghiP}) and the ozone levels (see Table S4) in this work. This was not only true for the various campaigns studied separately but also when the individual data were grouped together (Figure 1). Indeed, the lower levels of ozone were obtained during the field campaign carried out in winter 2003 in Chamonix during which the R_{PAH} are maxima. This absence of correlation between the R_{PAH} and the ozone levels can be applied to all the environmental parameters liable to favor a reactive artifact on the filter of the conventional sampler such as temperature, relative humidity (this parameter has been shown to influence reactivity (6)), PM_{10} , and NO_x concentrations.

Thus, the present study indicates clearly that the suggestion made by Schauer and co-workers (8) to mathematically correct the PAH concentrations measured with a conventional sampler (by using their linear regression R_{PAH}

versus O_3) cannot be applied generally. The phenomenon is more complicated and such a relation, when it exists, is probably specific to each sampling site. It could depend on parameters such as the sources of PAHs, the chemical nature of the aerosols, the chemical stage of aging of particles, and the relative humidity. The laboratory tests carried out by Huber and co-workers (16) confirm this limitation because they observed no correlation between the concentrations of ozone and the quantity of benzo[a]pyrene degraded on glass fiber filters when this PAH is adsorbed on different kinds of particles. On the other hand, a linear regression was observed when the particles used were of the same origin. Finally, in a careful study of the results of Schauer et al. (8), we noticed that the correlation R_{PAH} versus O_3 is mainly controlled by the 11 points measured in the urban traffic site (LPK). If these points are discarded, no correlation is observed for the suburban site (IWC).

On the other hand, using the data obtained from the denuder sampling line, these authors observed a negative correlation between the concentrations of 5- and 6-ring PAHs and the ozone mixing ratio. This correlation could not be due to a sampling artifact because the main atmospheric oxidants such as OH radical and ozone had been removed by the denuder tube. Thus, the chemical degradation of PAHs also occurs in the atmosphere as demonstrated by numerous laboratory experiments, especially for benzo[a]pyrene (31, 32, 34). Nevertheless, the atmospheric degradation concerns only the PAHs adsorbed on the surface of the particles not the compounds included in the volume of the aerosols. Thus, this degradation of PAHs occurs up to a minimal concentration after which the degradation rate decreases. Depending on the atmospheric residence time of the particles this minimal concentration will be more or less close and we can question the relative importance of the atmospheric degradation of particulate PAH and the degradation on the filter during sampling (34). For example, in a sampling site far from all sources of PAHs, the particles collected should spend a long time in the atmosphere which means the reactive fraction of PAHs could degrade in the atmosphere. In this case, the main part of the PAHs capable to react should be degraded before sampling so that the sampling artifact should be negligible because the remaining particulate PAHs are "protected" in the aerosol bulk.

On the other hand, a sampling site located in the vicinity of important sources would not be affected by atmospheric PAH degradation prior to sampling. Thus, the degradation phenomenon should occur on the filter at a rate controlled by the ozone concentrations, as observed by Schauer et al. (8) in the urban traffic site LPK.

Between these two extreme situations, numerous intermediate cases exist, generally submitted to different PAH sources, different air masses, and oxidative conditions. In these complex situations, the degradation occurs partially during transport and continues eventually on the filter, at a rate controlled by the environmental conditions such as oxidative conditions, relative humidity, temperature. In these cases, there should be no correlation between the R_{PAH} and ozone.

Assuming this hypothesis, we can study our set of data (Figure 1) as follows.

(1) *Low R_{PAH} in Summer for Sampling Carried Out in an Urban Site in a Park in Marseilles.* The atmospheric conditions were characterized by a high photochemistry and oxidative capacity underscored by the high concentrations of ozone for an urban site ($85 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). According to some authors (34, 35) the conjunction of these two characteristics is conducive to a fast atmospheric degradation before sampling so that only a low quantity of particulate PAHs remain available for a sampling artifact within the collector not equipped with a denuder.

(2) *High R_{PAH} in Winter in the Suburban Site of Chamonix.*

This site in an Alpine valley was characterized by both important car traffic and domestic wood burning in the vicinity of the sampler. The low temperatures, low ozone concentrations, and short atmospheric residence time of the particulate PAHs induced a weak atmospheric degradation. On the filter of the conventional sampler, the particulate PAHs reacted with ozone despite the low concentrations of this oxidant because of the long sampling time (12 h) and the high flux of gas passing through the filter. Similar arguments can be used to explain the high R_{PAH} observed in Orelle in winter.

(3) *Low R_{PAH} in Chamonix and Orelle in Summer.*

Compared to the winter conditions, the emissions of particulate PAHs decreased because the domestic wood burning disappeared and car traffic became the main source. Furthermore, the photochemistry and the oxidative capacity of the atmosphere increased as shown by the elevated ozone mixing ratios. Thus, the degradation of particulate PAHs in the atmosphere increased and, consequently, the degradation on the filter of the conventional sampler decreased inducing a decrease of the R_{PAH} .

The hypothesis of a degradation of particulate PAH occurring both in the atmosphere and on the filter of the conventional sampler up to minimal concentrations is therefore the most likely explanation to understand the discrepancies in the results between the two samplers. To confirm this hypothesis it would be interesting to increase the set of data by carrying out additional field campaigns in environmental conditions as varied as possible such as a traffic site, a suburban site, and a remote site all located in low and high oxidative conditions. Moreover, the measurement of the degradation products (mainly oxygenated PAHs and nitro-PAHs) both on the filters of the conventional sampler and on the denuder sampling lines would make it possible to consolidate the hypothesis. An important reactive artifact with the conventional sampler would increase the concentrations of these metabolites in comparison to those measured with the denuder sampling line.

Currently, the concentrations of PAHs measured using samplers not equipped with an ozone trap have to be considered with a critical eye because this sampling procedure can induce an underestimation of the atmospheric concentrations by more than 200%. This is particularly true when the samplings are carried out in the vicinity of sources of particulate PAHs and for highly reactive compounds such as benzo[a]pyrene, which unfortunately has been chosen as representative of levels of PAHs by the European Union (No. 2004/107/CE directive (1)).

Acknowledgments

Financial support to this work was provided by the French national program for atmospheric chemistry (PNCA), MEDD (French Ministry for Ecology and Sustainable Development), Primequal2-Predit, Région PACA and ADEME. Air de l'Ain et des Pays de Savoie (<http://www.atmo-rhonealpes.org>) and Airmarais (<http://www.airmarais.com/>) are acknowledged for providing O_3 and NO_x data in the Alpine valleys and in Marseilles. We would also like to thank the POVA team, mainly J.L. Jaffrezou and G. Aymoz.

Supporting Information Available

Field campaign characteristics, experimental protocols and field blanks, and quantification limits are summarized in Tables S1, S2, and S3; as well as a discussion on the intercomparison campaign (Figure S1); discussion section: correlation matrix between many field parameters (Table S4), correlation between denuder and conventional sampling lines (Figure S2), and ozone/XAD-coated denuder interaction

laboratory tests (Figure S3); as a complement of Figure 1, a raw set of data obtained for all PAHs with conventional (HVS or LVS) and denuder samplers, as well as the associated R_{PAH} ratio (Figure S4). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Literature Cited

- (1) European Official Journal L23, 26/1/2005, p 3.
- (2) Kavouras, I. G.; Lawrence, J.; Koutrakis, P.; Stephanou, E. G.; Oyola, P. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmos. Environ.* **1999**, 33 (30), 4977–4986.
- (3) McMurry, P. H. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmos. Environ.* **2000**, 34 (12–14), 1959–1999.
- (4) Grosjean, D. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Los Angeles air from samples collected on teflon, glass and quartz filters. *Atmos. Environ.* **1983**, 17 (12), 2565–2573.
- (5) Coutant, R. W.; Brown, L.; Chuang, J. C.; Riggin, R. M.; Lewis, R. G. Phase distribution and artifact formation in ambient air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.* **1988**, 22 (2), 403–409.
- (6) Pitts, J. N., Jr.; Paur, H.-R.; Zielinska, B.; Arey, J.; Winer, A. M.; Ramdahl, T.; Mejia V. Factors influencing the reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on filters and ambient POM ozone. *Chemosphere* **1986**, 15 (6), 675–685.
- (7) Tsapakis, M.; Stephanou, E. G. Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling. *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 4935–4944.
- (8) Schauer, C.; Niessner, R.; Pöschl U. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: decadal and seasonal trends, chemical degradation and sampling artifacts. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 2861–2868.
- (9) Mader, B. T.; Pankow, J. F. 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.* **2001**, 35, 3422–3432.
- (10) McDow, S. R.; Huntzicker, J. J. Vapor adsorption artifact in sampling of organic aerosol: face velocity effects. *Atmos. Environ.* **1990**, 24 A, 2563–2571.
- (11) Turpin, B. J.; Huntzicker, J. J. Investigations of organic aerosol sampling artifacts in the Los Angeles basin. *Atmos. Environ.* **1994**, 28 (19), 3061–3071.
- (12) Coutant, R. W.; Callahan, P. J.; Kuhlman, M. R.; Lewis, R. G. Design and performances of a high volume compound annular denuder. *Atmos. Environ.* **1989**, 23, 2205–2211.
- (13) Coutant, R. W.; Callahan, P. J.; Chuang, J. C.; Lewis, R. G. Efficiency of silicone-grease coated denuders for collection of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.* **1992**, 26A, 2831–2834.
- (14) Gundel, L. A.; Lane, D. A. Sorbent coated diffusion denuders for direct measurement of gas/particle partitioning by semivolatile organic compounds. In *Gas and Particle Phase Measurements of Atmospheric Organic Compounds, Advances in Environmental, Industrial and Process Control Technologies*; Lane, D. A., Ed.; Gordon and Breach Science Publishers: Amsterdam, 1999; pp 287–332.
- (15) Lane, D. A.; Gundel, L. Gas and particle sampling of airborne polycyclic aromatic compounds. *Polycyclic Aromat. Compd.* **1996**, 9, 67–74.
- (16) Huber, K. *Ozone Cross Sensitivity by the Immission Measurements of Suspended Particles Accumulated Benzo[a]pyrene*; UMEG report no. 33-02-2002, 2002. http://www.rpcf.com/assets/lit/lit04/amb3500_00494_umegbapfinaleng.pdf.
- (17) Marchand, N.; Besombes, J.-L.; Chervon, N.; Masclet, P.; Aymoz, G.; Jaffrez, J.-L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns. *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, 4, 1167–1181.
- (18) Besombes, J.-L.; Maitre, A.; Patissier, O.; Marchand, N.; Chevron, N.; Stoklov, M.; Masclet, P. Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator. *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 6093–6104.
- (19) Albinet, A.; Leoz-Garziandia, E.; Besombes, J.-L.; Marchand, N.; Jaffrez, J.-L. Influence of road traffic on PAH concentrations and profiles in two French alpine valleys. *Atmos. Environ.* Submitted.
- (20) Temime-Roussel, B.; Monod, A.; Massiani, C.; Wortham, H. Evaluation of an annular denuder tubes for atmospheric PAH partitioning studies-1: evaluation of the trapping efficiency of gaseous PAHs. *Atmos. Environ.* **2004**, 38 (13), 1913–1924.
- (21) Temime-Roussel, B.; Monod, A.; Massiani, C.; Wortham, H. Evaluation of an annular denuder tubes for atmospheric PAH partitioning studies-2: evaluation of mass and number particle losses. *Atmos. Environ.* **2004**, 38 (13), 1925–1932.
- (22) Essai interlaboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), (French Language), LCSQA, 2004 (convention 04000087); available at <http://www.lcsqa.org> (anonymous; laboratories numbers available from the authors).
- (23) Peters, A. J.; Lane, D. A.; Gundel, L. A.; Northcott, G. L.; Jones, K. C. A. Comparison of high volume and diffusion denuder samplers for measuring semivolatile organic compounds in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 5001–5006.
- (24) Turpin, B. J.; Saxena, P.; Andrews, E. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmos. Environ.* **2000**, 34, 2983–3013.
- (25) Offenberg, J. H.; Baker, J. E. Aerosol Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban and Over-Water Atmospheres. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33 (19), 3324–3331.
- (26) Beckmann, C.; Israel, G.; Mollenhauer, K. Artifact formation of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons during diesel soot sampling on teflon coated glass fiber filters. *J. Aerosol Sci.* **1989**, 20 (8), 1385–1388.
- (27) Butler, J. D.; Crossley, P. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles. *Atmos. Environ.* **1981**, 15 (1), 91–94.
- (28) Brorstrom, E.; Grennfelt, P.; Lindskog, A. The effect of nitrogen dioxide on the decomposition of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons during sampling from the atmosphere. *Atmos. Environ.* **1983**, 17 (3), 601–605.
- (29) Kamens, R. M.; Perry, J. M.; Bell, D. A.; Brand, B. Factors which influence polycyclic aromatic decomposition on wood smoke particles. *Environ. Int.* **1985**, 11, 131–136.
- (30) Peters, J.; Seifert, B. Losses of benzo[a]pyrene under the conditions of high volume sampling. *Atmos. Environ.* **1980**, 14, 117–119.
- (31) Van Vaec, L.; Van Cauwenberghe, K. Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons on diesel particulate matter upon exposure to ppm levels of ozone. *Atmos. Environ.* **1984**, 18 (2), 323–328.
- (32) Pöschl, U.; Letzel, T.; Schauer, C.; Niessner, R. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot aerosol particles. *J. Aerosol Sci.* **2000**, 31 Suppl. 1, 1031–1032.
- (33) Esteve, W.; Budzinski, H.; Villenave, E. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO₂ and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part I: PAHs adsorbed on 1–2 mm calibrated graphite particles. *Atmos. Environ.* **2004**, 38, 6063–6072.
- (34) Lane, D. A.; Katz, M. The photomodification of benzo[a]pyrene, benzo[b]fluoranthene and benzo[k]fluoranthene under simulated atmospheric conditions. In *Fate of Pollutants in the Air and Water Environments*; Advances in Environmental Science and Technology, Vol. 9; Suffet, I. H., Ed.; Wiley-Interscience: New York, 1977; pp 137–154.
- (35) Kamens, R. M.; Guo, J.; Guo, Z.; McDow, S. R. Polynuclear aromatic hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N₂O₅ on atmospheric particles. *Atmos. Environ.* **1990**, 24 (5), 1161–1173.

Received for review March 8, 2006. Revised manuscript received July 24, 2006. Accepted August 3, 2006.

ES060544M

TABLE S1: Summary of the different field campaigns: locations, sampling devices used, environmental conditions and number of samples. Samplings were carried out at about 1.5 m above ground level. Various atmospheric parameters such as temperature, ozone and NO_x concentrations were measured on a 15-minute basis, and mean values corresponding to the sampling period were calculated.

Location	Chamonix		Orelle		Orelle			Chamonix		Marseilles			Chamonix		
Site characteristic	urban-background		near-city background		near-city background			urban-background		urban (daytime only)			urban-background		
Date	15-21 january 2003		24-31 january 2003		25 june - 1 july 2003			4-11 july 2003		23-28 july 2004			21-28 february 2005		
Equipment deployed	denuder tube low volume filter	high volume filter (HVS)	denuder tube low volume filter	high volume filter (HVS)	denuder tube low volume filter	high volume filter (HVS)	high volume filter (HVS)	denuder tube low volume filter	high volume filter (HVS)	denuder tube low volume filter	low volume filter (LVS)	high volume filter (HVS)	denuder tube low volume filter	low volume filter (LVS)	high volume filter (HVS)
Laboratory	LCE	LCME	LCE	LCME	LCE	LCME	INERIS	LCE	LCME	LCE	LCE	INERIS	LCE	LCE	INERIS
Sampling time	6-12 h	12 h	6-12 h	12 h	12 h	12 h	12 h	12 h	12 h	12 h	12 h	12 h	12 h	12 h	12 h
temperature (°C): mean (min/max)	-3.0 (-9/7)		-2.0 (-7.9/4.4)		21.1 (10/33)			15.1 (5/28)		32.0 (20/40)			-6;5 (-14/4)		
O ₃ (µg.m ⁻³): mean (min/max)	10.4 (1/87) ¹		43.0 (1/84) ¹		98.6 (24/140) ¹			62.7 (DL/154) ¹		85.0 (DL/160) ²			21.6 (DL/110) ³		
NO ₂ (µg.m ⁻³): mean (min/max)	55.0 (4/104) ¹		27.5 (2/63) ¹		9.7 (DL/50) ¹			16.3 (DL/67) ¹		27 (6/111) ²			29.7 (0.4/109) ³		
NO (µg.m ⁻³): mean (min/max)	52.7 (DL/263) ¹		8.3 (DL/94) ¹		0.5 (DL/11) ¹			4.4 (DL/57) ¹		2 (DL/19) ²			20.1 (DL/331) ³		
PM10 (µg.m ⁻³): mean (min/max)	22.2 (1/70) ¹		12.2 (1/31) ¹		27.6 (5/89) ¹			16.2 (DL/61) ¹		50 (14/139) ²			/		
PAH load ⁴ (ng.m ⁻³): mean (min/max)	20.1 (8.4/31.5)		4.5 (1.3/11.1)		0.7 (0.2/2.3)			1.2 (0.6/4.0)		1.6 (0.9/2.2)			10.8 (5.5/16.3)		
number of samples	22	14	18	14	13	13	13	14	14	6	6	6	13	13	13

¹ Data from Air de l'Ain et des Pays de Savoie (AAPPS) (<http://www.atmo-rhonealpes.org>)

² Data from Airmarais (<http://www.airmarais.com/>)

³ Data from INERIS

⁴ Sum of 10 PAH (Fluoranthene, Pyrene, Benz[a]anthracene, Chrysene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Dibenz[a,h]anthracene, Benzo[ghi]perylene and Ideno[1,2,3-cd]pyrene) measured on the conventional sampling line in the particulate phase.

DL: below Detection Limit (O₃, NO and NO₂: 1 ppbv; PM10: 1 µg.m⁻³)

TABLE S2: Summary of the sampling and analytical protocols used by the different laboratories

	LCE	LCME	INERIS
sampling	pluriannular denuder (URG 2000-30-CF) 0.5g grounded XAD4 (diameter<10µm) coating teflonned glass fiber filter (4.7 cm diameter) backup sorbent : XAD2 (Rhom and Haas - 0.5-0.7mm) flow rate: 1.9 - 3.5 m ³ .h ⁻¹ face velocity: 0.03 - 0.05 m ³ .h ⁻¹ .cm ⁻²	teflonned glass fiber filter (21x27 cm) HVS (TISCH) flow rate: 50 m ³ .h ⁻¹ face velocity: 0.09 m ³ .h ⁻¹ .cm ⁻²	quartz filter (15 cm diameter) HVS (DA 80 - Megatec) flow rate: 30 m ³ .h ⁻¹ face velocity: 0.04 m ³ .h ⁻¹ .cm ⁻² PM10 inlet ¹
sample treatment	ultrasonic extraction in dichloromethane extract concentrated to 1mL in a stream of N ₂ , then taken into 1mL of acetonitrile	self-acting soxhlet system (BUCHI B-811) extract concentrated to dryness in a stream of N ₂ , then taken into 200µL - 1mL of methanol	Accelerated solvent extraction (ASE 300 - Dionex S.A.) extract concentrated to 0.2mL in a stream of N ₂ (Zimark Turbovap), then taken into 1mL of acetonitrile
analysis	HPLC/Fluorimetric detector (Waters) Supelco Supercosil LC-PAH C18 Binary elution gradient (water/acetonitrile) External calibration	HPLC/Fluorimetric detector (Perkin Elmer) Column C18 (Vydac) Ternary elution gradient (water/acetonitrile/methanol) Internal and external calibration	HPLC/Fluorimetric detector (Varian 9075 and Dionex RF200) Supelco Supercosil LC-PAH C18 + Alltech Alltima C8 Binary elution gradient (water/acetonitrile) External calibration
references	²⁰ Temime <i>et al.</i> , 2004a	¹⁸ Besombes <i>et al.</i> , 2001 ¹⁷ Marchand <i>et al.</i> , 2004	¹⁹ Albinet <i>et al.</i>

¹ According to a six-stages high volume impactor more than 50% of the mass of particulate PAH was adsorbed on particles smaller than 0.39 µm and less than 5% on particles larger than 4.2 µm. Consequently, the use of a PM10 inlet had no or very little influence on the PAH concentrations measured.

TABLE S3: Mean field blanks and experimental quantification limits for each campaigns and each laboratories

Blank (ng ¹)	winter 2003		summer 2003			summer 2004		winter 2005	
	LCE	LCME	LCE	LCME	INERIS	LCE	INERIS	LCE	INERIS
Fluoranthene	15.39	27.40	10.25	5.30	2.38	25.63	0.73	16.22	4
Pyrene	8.67	11.20	8.00	4.00	1.66	25.51	0.27	8.06	n.d.
Benz[a]anthracene	0.17	1.00	0.29	1.70	1.16	0.11	n.d.	0.62	n.d.
Chrysene	1.17	2.10	0.24	n.d.	1.52	0.69	n.d.	0.72	n.d.
Benzo[b]fluoranthene	0.50	1.30	0.37	n.d.	1.46	0.22	n.d.	0.52	n.d.
Benzo[k]fluoranthene	0.37	0.50	0.22	0.50	0.52	0.14	n.d.	0.39	n.d.
Benzo[a]pyrene	4.33	0.60	0.26	n.d.	1.04	0.00	n.d.	0.56	n.d.
Dibenz[a,h]anthracene	0.28	0.10	0.23	n.d.	0.10	0.08	n.d.	0.50	n.d.
Benzo[ghi]perylene	0.80	0.80	1.09	2.40	0.98	0.08	n.d.	0.70	n.d.
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	n.d.	1.10	n.d.	n.d.	0.70	n.d.	n.d.	1.07	n.d.

Quantification Limit (ng.mL ⁻¹)	winter 2003		summer 2003			summer 2004		winter 2005	
	LCE ²	LCME ³	LCE ²	LCME ³	INERIS ⁴	LCE ²	INERIS ⁴	LCE ²	INERIS ⁴
Fluoranthene	24.5	30.0	17.6	30.0	2.1	7.5	1.0	13.3	2.0
Pyrene	14.8	10.0	14.6	10.0	1.9	9.9	0.8	6.6	2.3
Benz[a]anthracene	0.8	6.0	0.3	6.0	1.2	0.4	0.9	0.8	0.5
Chrysene	1.5	8.0	0.1	8.0	0.6	1.2	0.6	0.3	0.4
Benzo[b]fluoranthene	1.1	1.0	0.7	1.0	1.2	0.7	0.5	0.7	0.5
Benzo[k]fluoranthene	0.6	1.0	0.1	1.0	0.7	0.5	0.6	0.6	0.3
Benzo[a]pyrene	12.8	4.0	0.3	4.0	0.6	0.1	0.9	0.8	0.3
Dibenz[a,h]anthracene	0.5	1.0	0.1	1.0	1.1	0.4	0.9	1.3	0.3
Benzo[ghi]perylene	1.6	6.0	0.4	6.0	0.8	0.4	1.2	1.4	0.5
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.1	6.0	0.1	6.0	1.2	0.1	0.6	0.9	0.5

n.d.: no detected

¹ total mass of compound in the blank

² defined as twice the blank standard deviation; winter 2003 Benzo[a]pyrene high levels are due to a contamination of the XAD2 resin, but remain low in view of the high atmospheric concentrations (12.8 ng.mL⁻¹ would correspond to an atmospheric quantification limit of 0.35 ng.m⁻³ for 12h sampling, more than one order of magnitude lower than the mean atmospheric concentrations (14.7 ng.m⁻³))

³ defined by a chromatographic signal to noise ratio of 5

⁴ defined by a chromatographic signal to noise ratio of 10

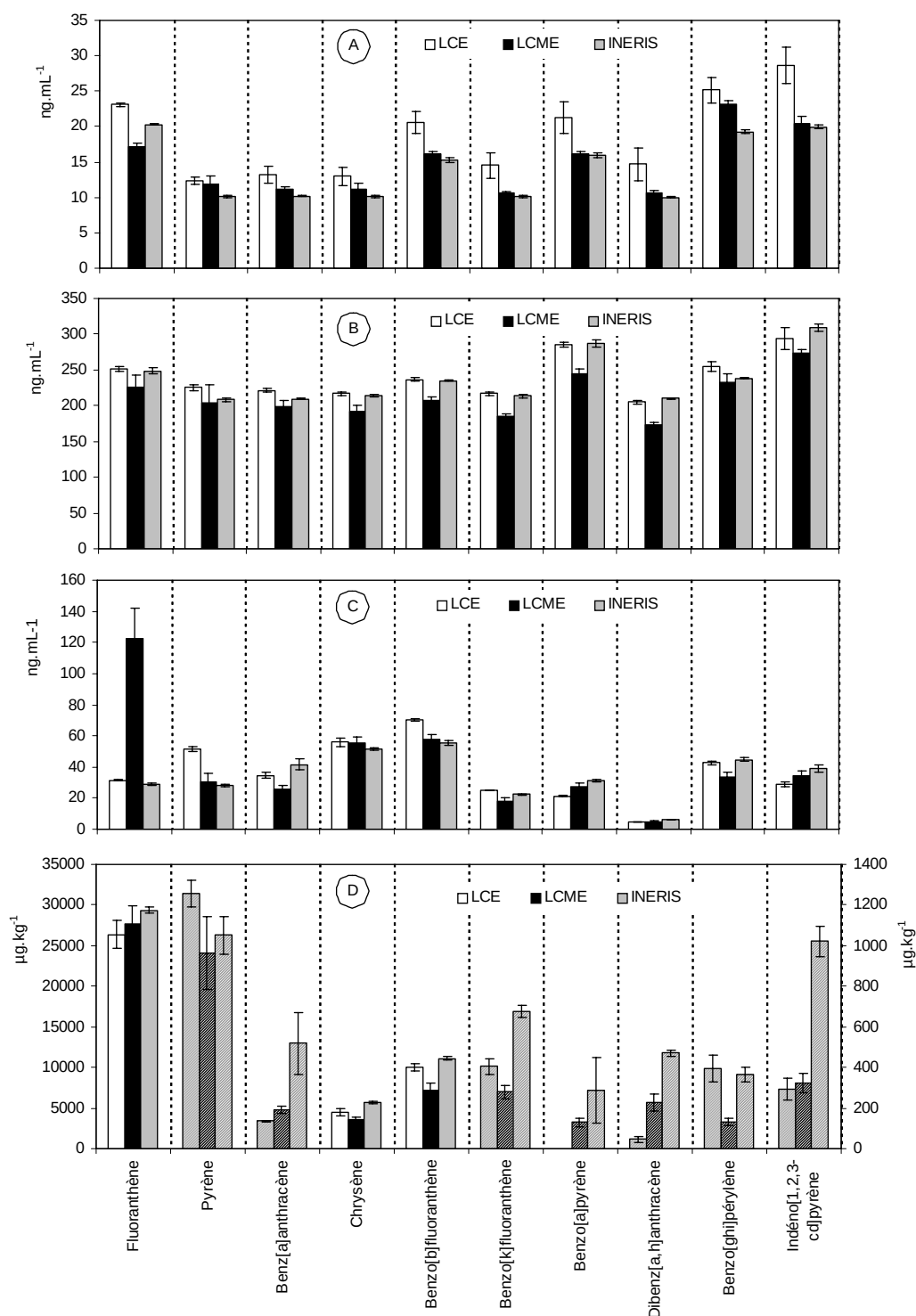


FIGURE S1: Raw data for intercomparison campaign of LCE, LCME and INERIS protocols. A and B are prepared standard solutions (respectively at low and high concentrations); C is a natural atmospheric filter extract; D is a reference sample for diesel particles (NIST 2975) (see text below); shaded bars refer to low level axis on right. Vertical bars represent the standard deviation of 4 analyses.

Analytical inter-comparison campaign and implications for the discussion. Three kinds of samples were analysed in order to identify the critical steps of the analytical protocols. For each sample four replicate were carried out by each laboratory and mean values were calculated. The three kinds of sample were as follow:

Prepared standard solutions (low (A) and high (B) concentrations): The absence of both the extraction step and the environmental matrix made it possible to evaluate the relative performances of the analytical procedures.

Natural atmospheric filter: The extraction of the filters was carried out by INERIS using the ASE device. This kind of sample made it possible to compare the analytical procedures taking into account the effect of the environmental matrix (C).

Reference sample for diesel particles (NIST 2975): All the steps of the analytical protocols (extraction, concentration and analysis) were carried out by the various laboratories using their own procedure (D).

Taken as a whole, the analytical results were harmonious for the standard solutions and values were a little more dispersed for both the natural atmospheric filter and the reference sample. The variability of the results reached 20-30% for only a few PAH, generally when compounds were at very low concentrations close to the detection limit. For the higher concentrations of PAH, the discrepancies were less than 20%. Using these results, the analytical drift could explain ratios $PAH_{denuder}/PAH_{HVS}$ (R_{HAP}) ranging between 0.7 and 1.3 while, for some compounds such as BaP and Benzo[ghi]perylene, they were frequently higher than two. Moreover, the higher ratios (R_{HAP}) were obtained with the samples the most concentrated (winter 2003) for which the analytical errors were minimal.

Finally, during two field campaigns (Marseilles, summer 2004 and Chamonix, winter 2005), the samples collected with both denuder and conventional samplers were analysed by

the same team. In spite of that, significant differences were observed between the two samplers (Figure 2).

In conclusion, the margins of error induced by the analytical procedures cannot explain the important differences observed between the two kinds of sampler.”

TABLE S4: Correlation matrix applied to the data (n=74). Correlation factor (R) with absolute values higher than 0.6 are in bold type.

	NO	NO ₂	O ₃	PM ₁₀	T	Σ HAP	R _{BaP}	R _{BghiP}
NO	1							
NO ₂	0.67	1						
O ₃	-0.50	-0.52	1					
PM ₁₀	0.12	0.29	0.30	1				
T	-0.31	-0.52	0.65	0.48	1			
Σ HAP ^a	0.40	0.59	-0.52	-0.05	-0.58	1		
R _{BaP}	0.33	0.20	-0.37	-0.28	-0.39	0.43	1	
R _{BghiP}	0.18	0.09	-0.31	-0.24	-0.25	0.25	0.92	1

^a total PAH concentration

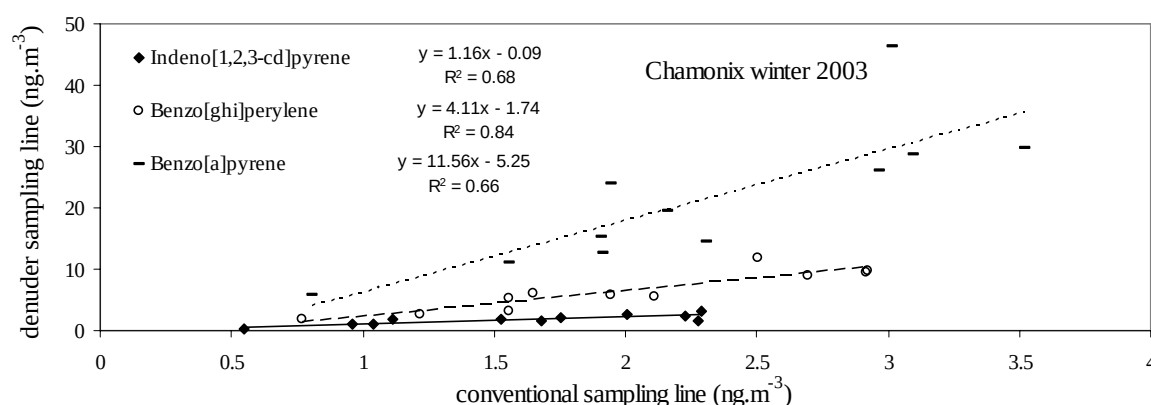


FIGURE S2: Concentrations measured with the denuder sampling line versus concentrations measured with the conventional sampler: example of Indeno[1,2,3-cd]pyrene, Benzo[ghi]pyrene and Benzo[a]pyrene during the field campaign carried out in winter 2003 in Chamonix.

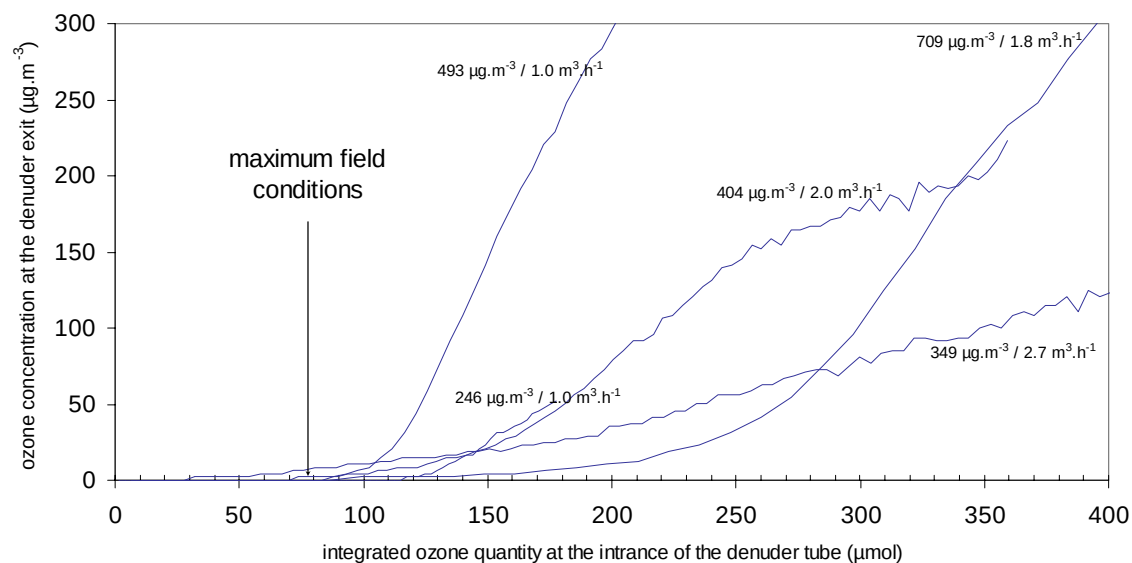
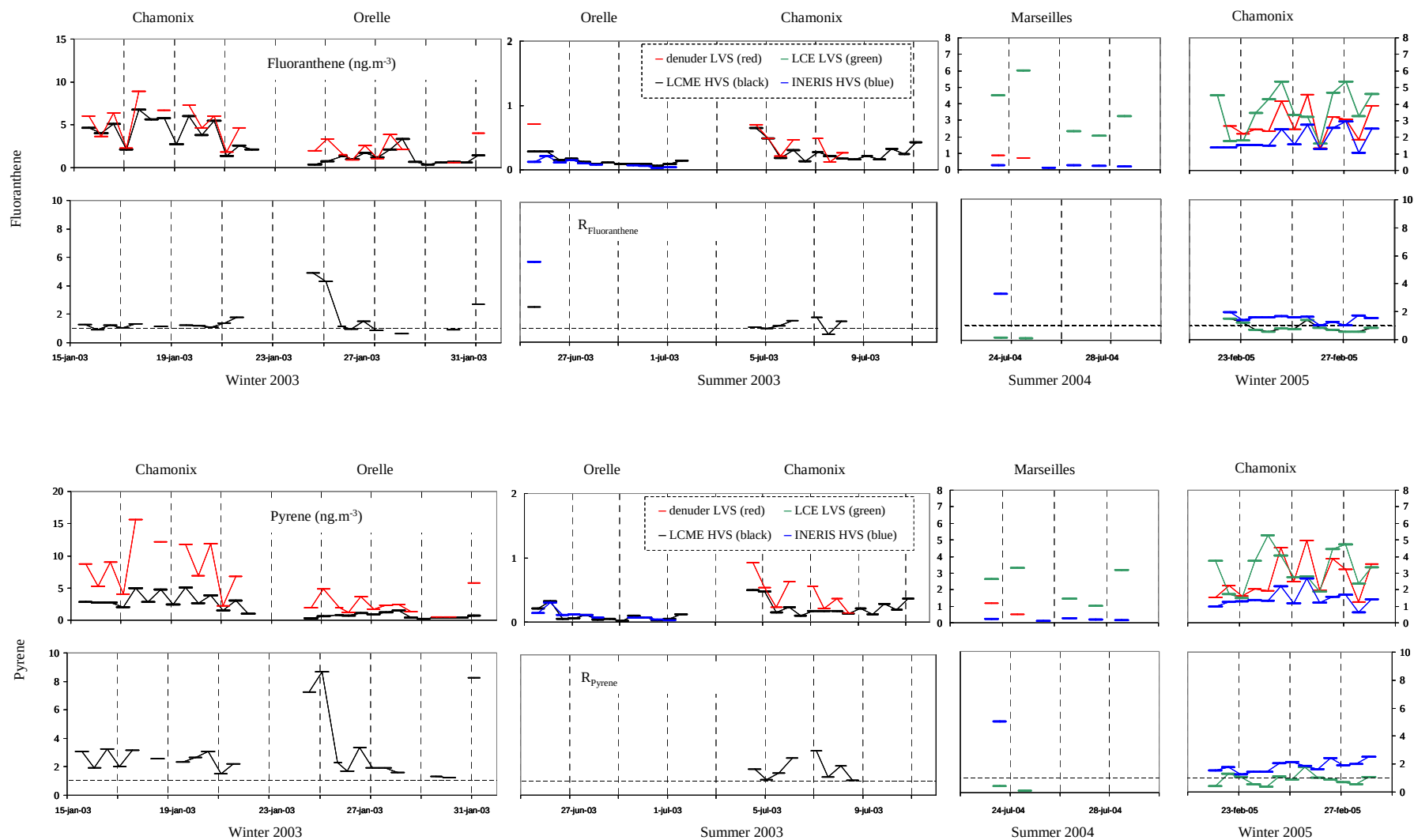
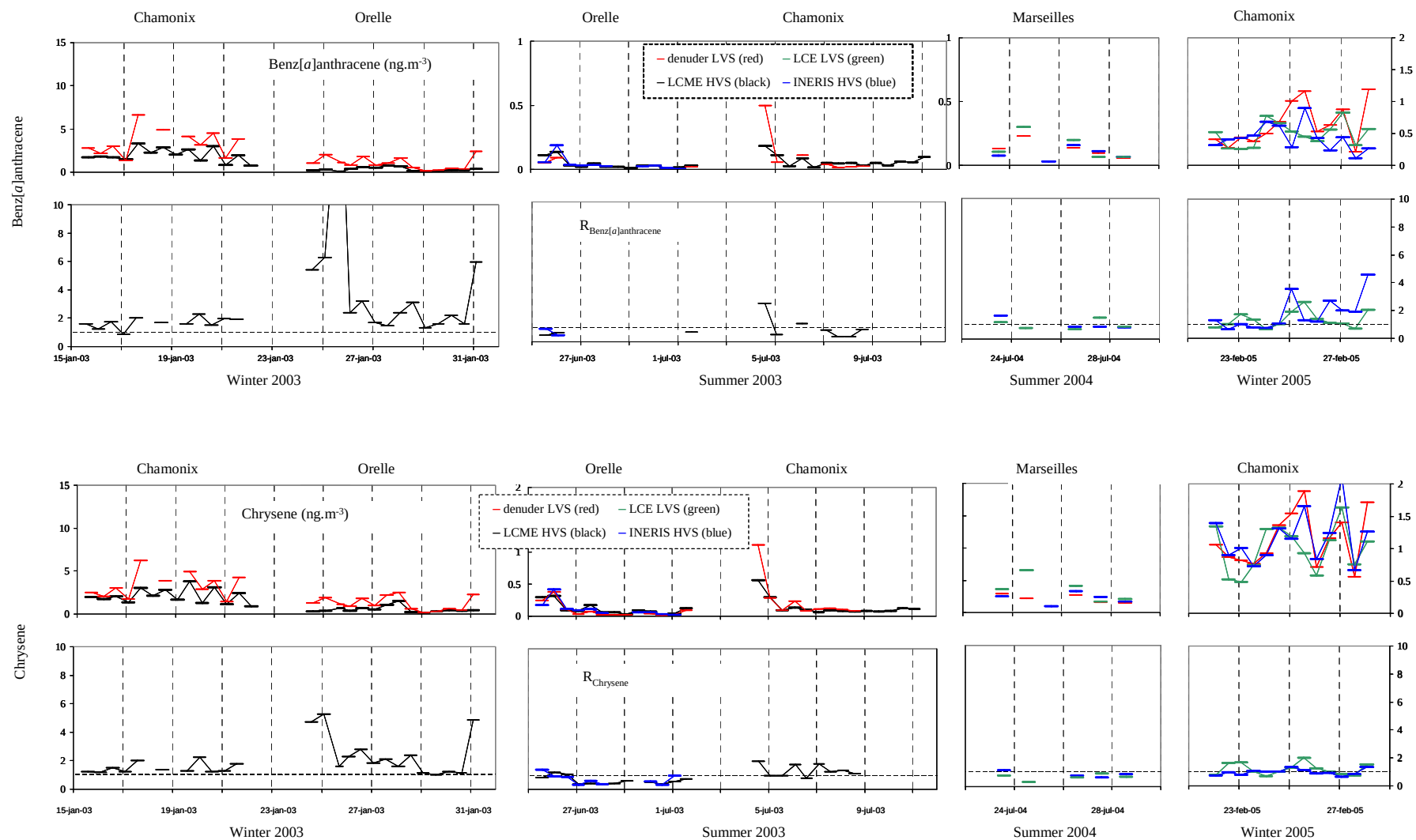
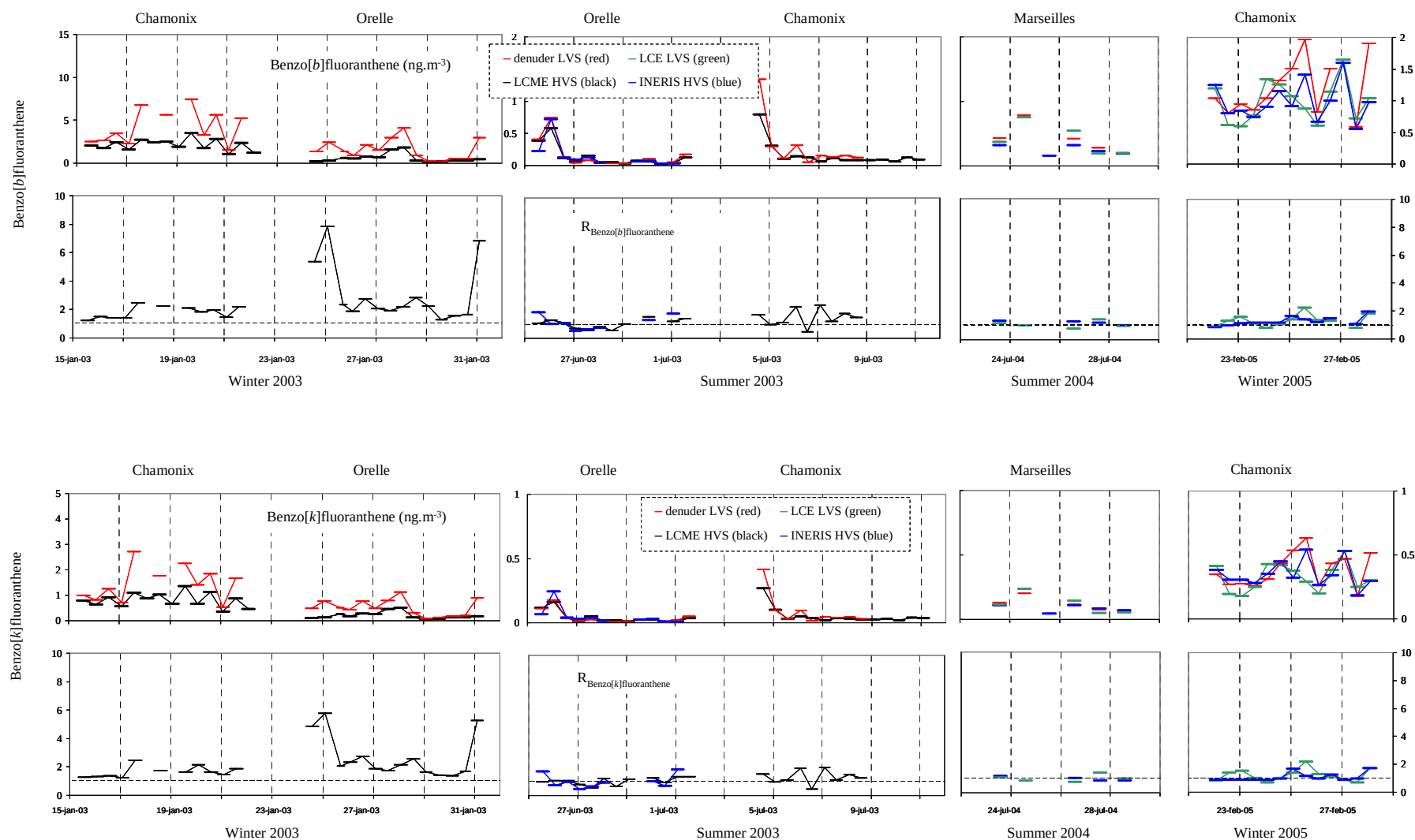


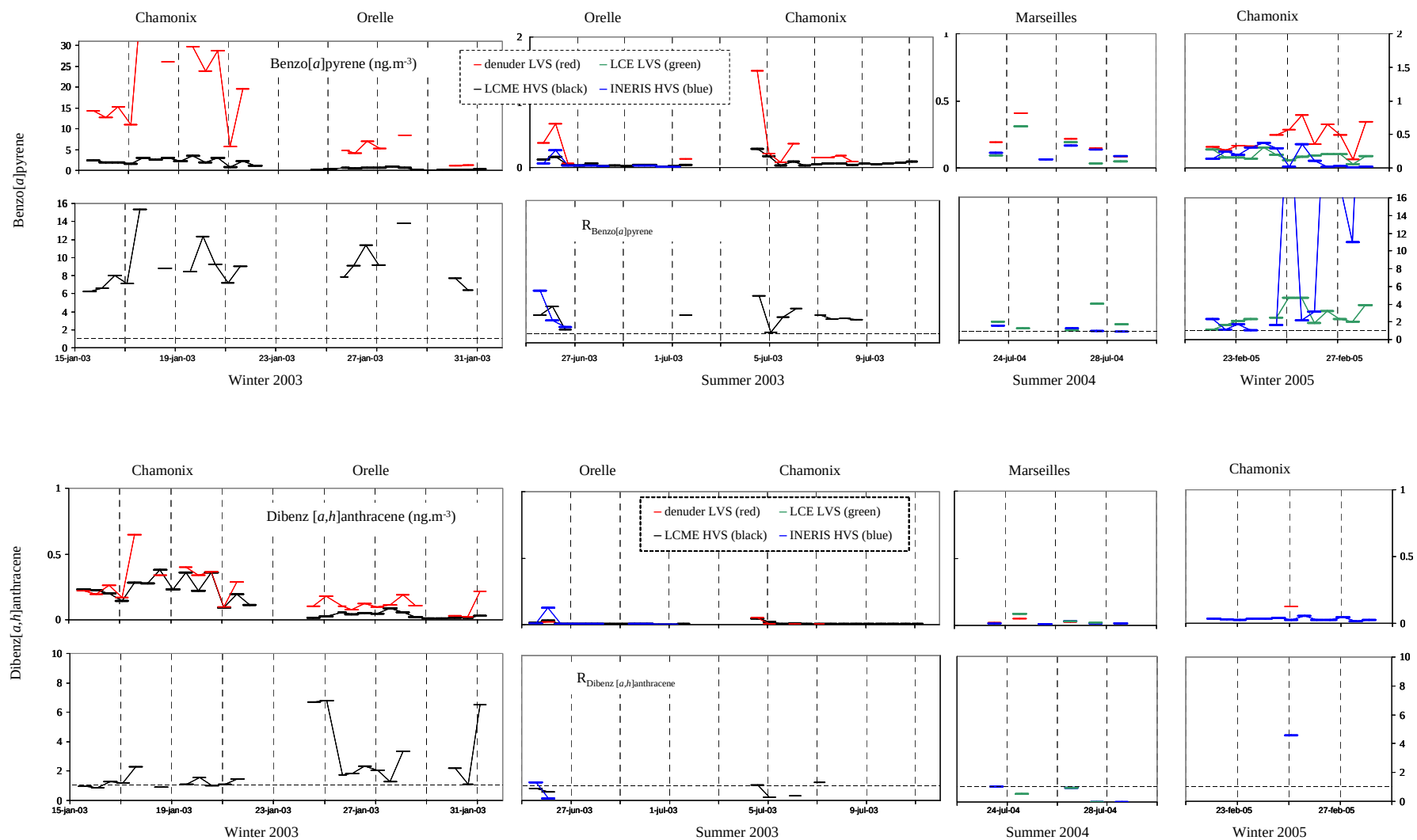
FIGURE S3: Laboratory tests studying ozone concentrations at the exit of the denuder tube versus ozone concentrations at the inlet of the denuder for various ozone concentrations and flow rates.

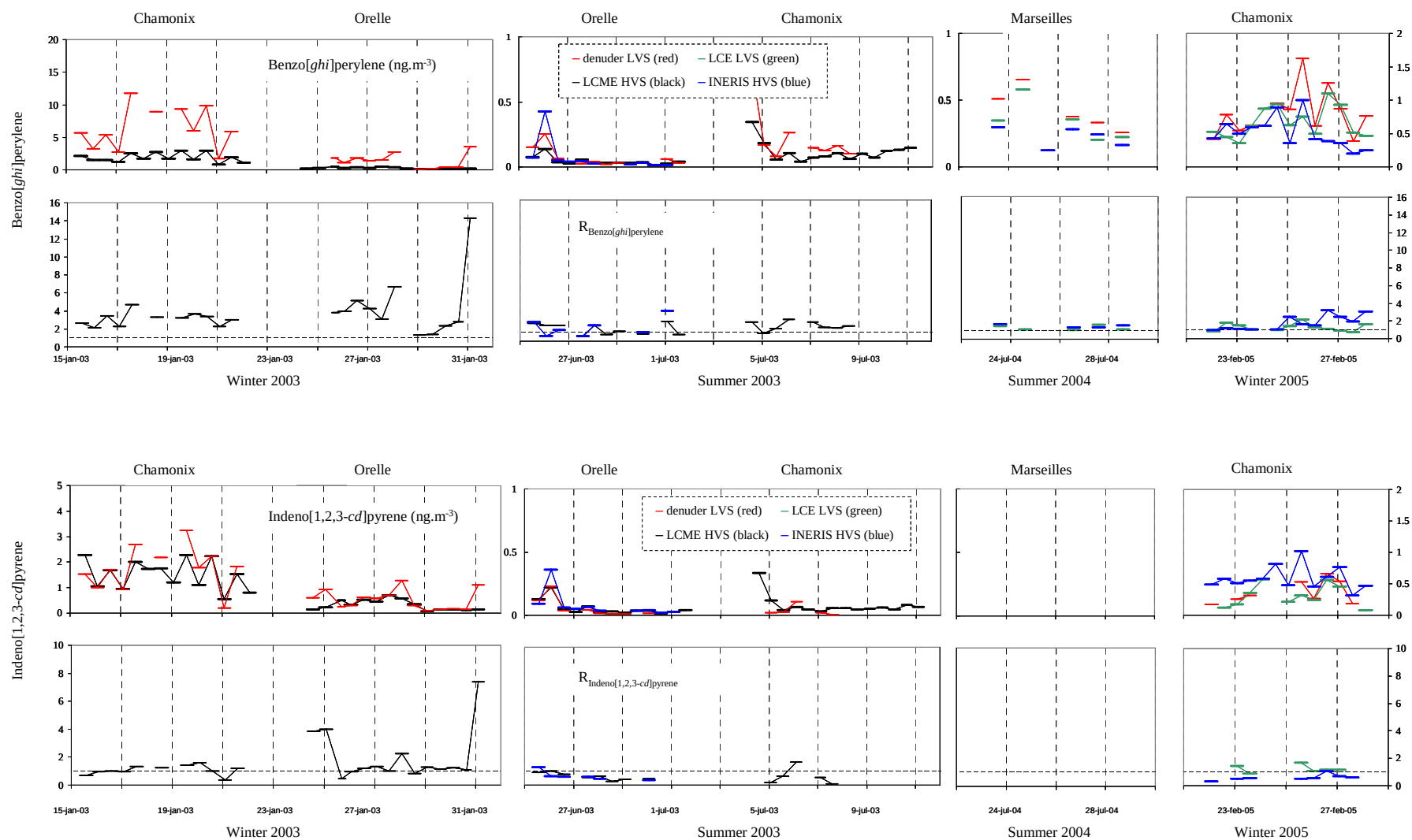
FIGURE S4 (below): Set of raw data obtained for the 10 PAH (Fluoranthene, Pyrene, Benz[a]anthracene, Chrysene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Dibenz[a,h]anthracene, Benzo[ghi]perylene and Ideno[1,2,3-cd]pyrene) analysed in the particulate phase with conventional (HVS or LVS – see text) and denuder samplers and evolution of R_{PAH} during the different field campaigns.











Précautions de prélèvement pour la mesure des hydrocarbures aromatiques polycycliques nitrés dans l'air ambiant

A. Albinet, E. Leoz-Garziandia, H. Budzinski, E. Villenave

Accepté pour publication dans Atmospheric Environment

Résumé

En raison de leur toxicité avérée, la détermination des concentrations atmosphériques des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et de leurs produits d'oxydations tels que les HAP nitrés et oxygénés (NHAP et OHAP) est très importante en terme de contrôle de la pollution de l'air. La normalisation de leurs procédures de prélèvement est donc essentielle. Dans ce contexte, cet article présente une comparaison des concentrations particulières des HAP, OHAP et NHAP déterminées avec deux types de préleveurs (impacteur en cascade haut débit et préleveur haut débit conventionnel) installés en parallèle lors de plusieurs campagnes de terrain aux conditions environnementales variées. Lors des périodes hivernales et estivales, les concentrations en HAP et OHAP déterminées par les deux systèmes de collecte sont tout à fait équivalentes. En été, les concentrations en NHAP quantifiées sont similaires alors qu'elles sont sous-estimées par le préleveur conventionnel d'un facteur 3 à 4 en hiver. Cette sous estimation est observée dans les mêmes proportions quelque soit le NHAP considéré. L'incertitude analytique ainsi que la formation de NHAP au cours du prélèvement ne permettent pas d'expliquer les différences observées entre les deux préleveurs utilisés en parallèle. La dégradation des NHAP par réaction avec les oxydants gazeux atmosphériques associée, à la différence de méthodologie des deux appareils n'explique pas non plus les différences constatées. Finalement, l'hypothèse la plus probable permettant d'expliquer de tels écarts est liée au chauffage de la tête de prélèvement PM_{10} du préleveur conventionnel utilisé en hiver. Celui-ci entraîne une augmentation de la température interne de l'appareil intensifiant alors la dégradation chimique des NHAP et, induisant la sous estimation de leurs concentrations atmosphériques. D'autres expériences seront nécessaires afin de confirmer l'importance de la température sur la dégradation chimique de ces composés et de comprendre la différence de comportement des autres composés tels que les HAP et les OHAP. Ainsi, nous suggérons l'utilisation de filtres à oxydants afin de prévenir toute dégradation chimique des HAP et de leurs dérivés au cours de leur prélèvement. De plus, nous préconisons de ne pas chauffer les têtes de prélèvements des appareils de collecte car cela peut induire une augmentation de ces réactions de dégradation et notamment celles des NHAP.

Sampling precautions for the measurement of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air

A. Albinet^{a*}, E. Leoz-Garziandia^{a*}, H. Budzinski^b, E. Villenave^c

^a *Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), Parc technologique Alata BP2, 60550
Verneuil en Halatte, France*

^b *Laboratoire de Physico-& Toxico Chimie des systèmes naturels (LPTC), UMR 5472 CNRS, Université
Bordeaux 1, 33405 Talence, France*

^c *Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM), UMR 5803 CNRS, Université Bordeaux 1, 33405
Talence, France*

* Corresponding authors. Fax : +33 3 44 55 63 02

E-mail addresses: alexandre.albinet@gmail.com (A. Albinet), eva.leoz@ineris.fr (E.Leoz-Garziandia).

Accepted for publication in Atmospheric Environment

Abstract

Because of the toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and of their oxidation products, such as nitrated and oxygenated PAHs (NPAHs and OPAHs), the determination of their concentrations is of great interest in terms of atmospheric pollution control. Then, normalisation of sampling procedures appears essential. In this context, this paper presents a comparison of particulate PAH, OPAH and NPAH concentrations determined with two different samplers (cascade impactor and conventional high volume sampler) installed in parallel during several field sampling campaigns carried out under different environmental conditions. For winter and summer periods, the PAH and OPAH concentrations determined with both sampling systems were considered as equivalent. In the summer period, NPAH concentrations quantified with both sampling devices were similar whereas in the winter period, the conventional high volume sampler underestimated their concentrations by a factor of 3 to 4. This underestimation was observed in the same proportion for all the 17 quantified NPAHs. Analytical error, NPAH formation during the sampling and NPAH degradation by reaction with gaseous oxidants associated to sampling methodology were unable to explain such differences between both samplers used in parallel. A probable hypothesis is that, the heating of the PM₁₀ head of the high volume sampler in the winter period generates an increase of the internal sampler temperature that could intensify the chemical degradation of the NPAHs inducing the underestimation of their concentrations in the atmosphere. Further investigations will be necessary to confirm the importance of the temperature on the chemical degradation of these compounds and to understand the different behaviour of PAHs and OPAHs. Consequently, we suggest using oxidant scrubber to prevent chemical degradation of PAHs and derivatives during their sampling. Moreover, we advise against the heating of the sampling head which could induce an increase of these reactions of degradation especially for NPAHs.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons; Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons; Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons; Sampling artefact

1. Introduction

Atmospheric aerosols are complex matrices which include different chemical species that could cause harmful effects on human health (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are typical toxic compounds present in the particulate matter. Several PAH derivatives, such as nitrated PAHs (NPAHs) and oxygenated PAHs (OPAHs) having strong indirect- and direct-acting mutagenic properties, are also found in airborne particulate matter (Allen et al., 1997; Bamford and Baker, 2003). PAHs are emitted directly from combustion whereas NPAHs and OPAHs are both primarily emitted and formed in the atmosphere, by gas and heterogeneous phase reactions of PAHs induced by atmospheric oxidants (OH, NO₃, O₃). PAH derivatives have a particular interest because they seem more toxic than their related parent PAHs. For instance, NPAHs could contribute for 10% to the total mutagenicity of inhalable suspended particles in polluted areas (Arey et al., 1988a; Atkinson and Arey, 1994). A correct quantification of these compounds in ambient air is very important.

Some surprising results obtained in this study suggest that some precautions have to be taken for the measurement of the PAHs and their derivatives in the ambient air.

2. Experimental section

2.1. *Sampling sites and operating conditions*

Experiments were carried out on four sampling sites located in the French Mediterranean and Alpine regions. Table 1 summarises dates, locations, main characteristics and atmospheric conditions during the campaigns.

The two sites located in the Alpine region (Chamonix and Maurienne valleys) were involved in the sampling campaigns of the POVA research program (Pollution des Vallées Alpines) which focused on atmospheric chemistry in the vicinity of the most important automotive traffic between France and Italy. Four campaigns of one week each were carried out (two per site), in winter 2002-2003 and in summer 2003 (Table 1). Traffic related site named “Les Bossons” was instrumented in the Chamonix valley and a rural one in the small hamlet of Tigny in the Maurienne valley.

The two sites of the Mediterranean region were located in the Marseilles area (city of 800 000 inhabitants) characterised by an important solar irradiation, heavy traffic and industrial activities. Two different types of sites (urban “Cinq avenues” and sub-urban “La Penne sur Huveaune”) were instrumented for the sampling of PAHs and their derivatives.

2.2. *Sampling procedure*

On each site, two kinds of samplers were used in parallel. Both ambient air particulate (quartz filter) and gas (PUF: polyurethane foams) phases were collected using a modified high volume sampler equipped with a PM₁₀ head (Digitel DA-80, 30 m³ h⁻¹). As recommended by the constructor, during the winter period the PM₁₀ head was heated to prevent turbine overload due to moist filters because of the excessive ambient humidity. The

high volume cascade impactor (Graseby Andersen, $35 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) collecting airborne particulate was the second sampling device used. The particles collected using this sampler were separated into seven size ranges and collected on six separated fritted quartz fiber filters and on a back up quartz fiber filter. Samplings were performed every 12 h with the DA-80 sampler and every 24 h with the cascade impactor (starting at 08:00 local time).

2.3. *Analytical methods*

Detailed analytical procedure for PAHs, NPAHs and OPAHs has been presented previously (Albinet et al., 2006). Filters and PUF were extracted with dichloromethane using pressurised liquid extraction. Extracts were divided into two fractions by weighting. Both fractions were evaporated under a nitrogen stream and adjusted to 1 ml with acetonitrile (PAH analysis) or dichloromethane (NPAH and OPAH analysis). 16 PAHs were quantified by HPLC with fluorescence/UV detection (acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benz[a]anthracene, chrysene, benzo[e]pyrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenz[a,h]anthracene, benzo[g,h,i]perylene, indeno[1,2,3,c,d]pyrene and coronene). NPAH and OPAH concentrations were determined simultaneously using gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation (GC/NICI-MS) after purification on solid phase extraction (SPE) cartridges. A total of 17 NPAHs and 8 OPAHs were quantified (1-nitronaphthalene, 2-nitronaphthalene, 2-nitrofluorene, 9-nitroanthracene, 9-nitrophenanthrene, 3-nitrophenanthrene, 3+2-nitrofluoranthene, 4-nitropyrene, 1-nitropyrene, 2-nitropyrene, 7-nitrobenz[a]anthracene, 6-nitrochrysene, 1,3-dinitropyrene, 1,6-dinitropyrene, 1,8-dinitropyrene and 6-nitrobenzo[a]pyrene; 1-naphthaldehyde, 9-fluorenone, 9-phenanthrenecarboxaldehyde, 9,10-anthraquinone, benzo[a]fluorenone, benzo[b]fluorenone, benzanthrone and benz[a]anthracene-7,12-dione).

2.4. *Quality assurance*

PAH analytical procedure was validated during a national inter-comparison campaign (Leoz-Garziandia, 2004). Three kinds of samples were analysed in order to identify the critical steps of the analytical protocols (low and high concentrations of prepared standard solutions, extracts of natural ambient air samples and diesel standard reference material 2975). For each sample four replicate analyses were carried out by each laboratory and mean values were calculated.

Application of the OPAH and NPAH analytical procedure has been performed on standard reference material (SRM 1649a: urban dust), giving results in good agreement with the few data available in the literature (Albinet et al., 2006).

3. **Results**

3.1. *Concentrations and sources of PAHs, OPAHs and NPAHs*

Average levels of concentrations observed during each sampling campaign for the sum of PAHs, OPAHs and NPAHs present mainly in particulate phase (Σ PAHp, Σ OPAHp and Σ NPAHp) and for the gaseous pollutants NO, NO₂ and O₃ are presented on Table 1. The reader will refer to next articles presenting detailed studies on OPAHs and NPAHs in the Marseilles and Alpine regions (Albinet et al., submitted for publication (2006)-a, submitted for publication (2006)-b, submitted for publication (2006)-c, submitted for publication (2006)-d) .

Table 1

Summary of the different field campaigns: locations, sampling devices used, environmental conditions and number of samples

Location	Chamonix Valley (Bossons)				Maurienne Valley (Tigny)				Marseilles center (5 avenues)		Marseilles region (Penne)	
Site characteristic	Traffic				Rural				Urban		Sub-urban	
Period	Winter		Summer		Winter		Summer		Summer		Summer	
Date	15-22 January 2003		04-11 July 2003		24-31 January 2003		25 June-02 July 2003		22-29 July 2004		22-29 July 2004	
Temperature (°C)	-3.3 (2.4) ^a		17 (6)		1.2 (2.7)		25 (6)		32 (4)		29 (6)	
O ₃ (µg m ⁻³)	19 (11)		62 (21)		25 (17)		120 (36)		66 (28)		81 (43)	
NO (µg m ⁻³)	72 (38)		42 (23)		11 (9)		1 (1)		3 (3)		8 (3)	
NO ₂ (µg m ⁻³)	52 (10)		33 (10)		32 (11)		8 (5)		20 (9)		13 (8)	
Sampler	DA	Imp	DA	Imp	DA	Imp	DA	Imp	DA	Imp	DA	Imp
Sampling time (h)	12	24	12	24	12	24	12	24	12	24	12	24
Σ PAH _p (ng m ⁻³) ^b	17.6 (7.6)	16.0 (4.9)	1.7 (1.6)	1.3 (1.4)	6.3 (2.3)	5.4 (1.9)	0.5 (0.8)	0.5 (0.5)	1.7 (0.5)	1.5 (0.5)	0.7 (0.5)	0.7 (0.4)
Σ OPAH _p (ng m ⁻³) ^c	9.7 (3.4)	9.9 (3.9)	0.4 (0.2)	0.2 (0.1)	3.7 (2.4)	3.6 (0.9)	0.3 (0.7)	0.1 (0.1)	0.7 (0.3)	0.7 (0.2)	0.4 (0.3)	0.4 (0.3)
Σ NPAH _p (pg m ⁻³) ^d	587 (247)	2492 (954)	74 (94)	61 (35)	389 (209)	1157 (523)	78 (64)	120 (80)	229 (152)	182 (34)	46 (39)	56 (42)
Number of samples	14	7	12	7	14	6	14	7	12	7	14	7

^a mean (standard deviation).

^b sum of concentrations of 10 PAHs mainly present in particulate phase: from benz[a]anthracene to coronene.

^c sum of concentrations of 4 or 6 OPAHs mainly present in particulate phase. In the winter period: from 9-phenanthrenecarboxaldehyde to benz[a]anthracene-7,12-dione. In the summer period: from benzo[a]fluorenone to benz[a]anthracene-7,12-dione.

^d sum of concentrations of 11 NPAHs mainly present in particulate phase: from 2+3-nitrofluoranthene to 6-nitrobenzo[a]pyrene.

3.2. Comparison of both sampling devices

A comparison between particulate-bound individual PAH, OPAH and NPAH concentrations obtained with both samplers was made. Fig. 1 shows the results obtained by summing the concentrations of all the impactor stages and averaging the concentrations of both 12-hour total filtration samples (DA-80). Only compounds present mainly in the particulate phase were taking into account. All sampling sites were mixed and results were presented according to the sampling season (winter and summer).

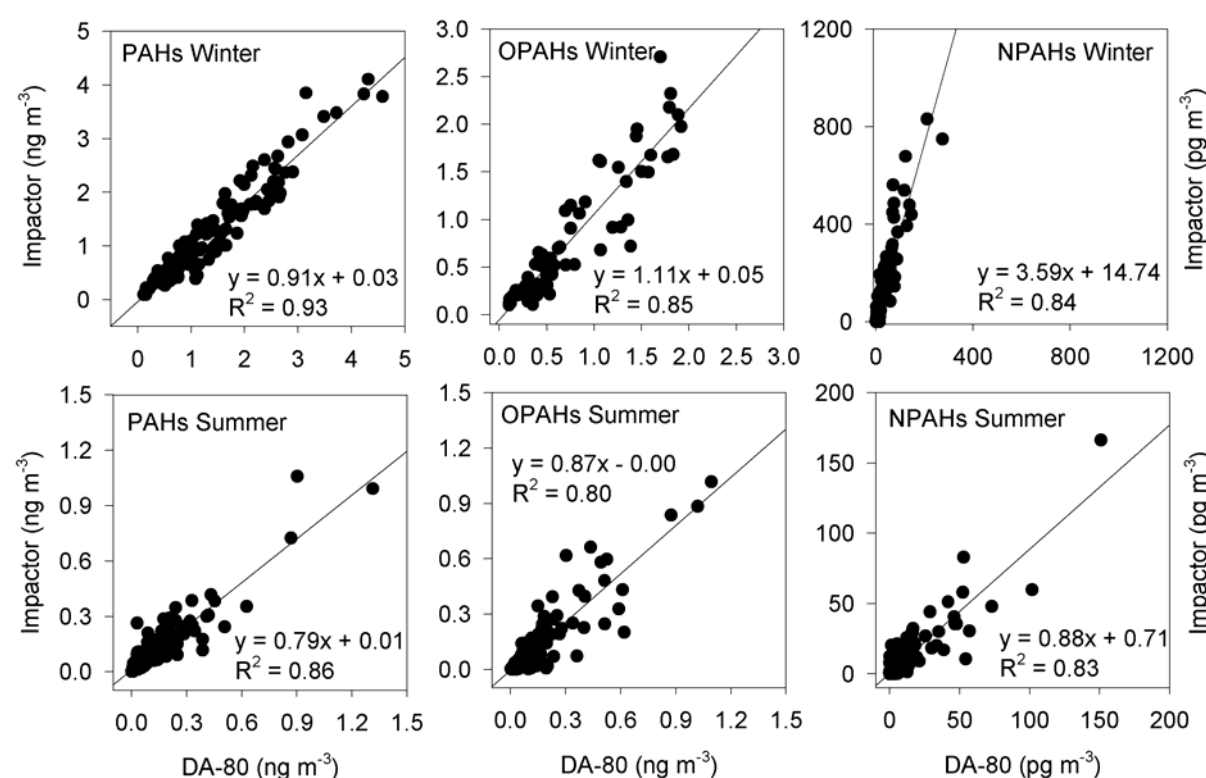


Fig. 1. Comparison of particle-bound individual PAH, OPAH and NPAH concentrations measured by PM₁₀ classic filter method (DA-80) and cascade impactor method in the winter and the summer period (sampling sites all mixed).

In the summer period, for all compound families (PAHs, OPAHs and NPAHs) the correlation coefficients were quite good, indicating a good proportionality between both sampling methods. The intercepts were really low, indicating no systematic bias. The slopes of the regression were close to 1, indicating minimal (or at least similar) “blowoff” or adsorption artefacts. Thus, the concentrations determined with both sampling systems were considered as equivalent with regard to the analysis for particulate PAHs, OPAHs and NPAHs.

In the winter period, the same conclusion could be drawn for PAHs and OPAHs. The differences between the PAH and OPAH concentrations determined with both samplers were not significant. Concerning NPAHs, results were wholly different. Even if the correlation coefficient was good and the intercept quite low, the slope of the regression was significantly different from 1. Individual NPAHs concentrations determined by the cascade impactor were about 3 to 4 times higher than those determined by the DA-80.

To investigate the origin of such differences, numerous hypotheses were tested: analytical drift, production or destruction of particle-bound NPAHs during the sampling. Each of these possibilities is discussed below.

4. Discussion

4.1. Analytical drift

The analytical procedure used in this study was validated on standard reference material (urban dust, SRM 1649a) and results previously published (Albinet et al., 2006) have shown a very repeatable method with a mean coefficient of variation (standard deviation/mean) about 0.2. In this procedure, OPAHs and NPAHs were analysed simultaneously and so, if analytical drift occurred, it should be the same for both classes of compounds. Moreover, the greater

discrepancies were obtained with the most concentrated samples (winter period) for which the analytical errors were minimal. The uncertainties of the analytical procedure cannot explain the important differences observed between both kinds of samplers used in winter.

4.2. *Formation of NPAHs during sampling*

The formation of NPAHs during sampling by heterogeneous reaction with nitrogen oxides was investigated in previous studies. During a winter high-NO_x episode, the maximum percentage of artefact formation of the observed NPAHs was less than 2-3% (Arey et al., 1988b). Results from a study conducted in a tunnel showed that the formation artefact represented less than 0.1% of the studied NPAHs (Dimashki et al., 2000). Authors concluded that filter artefacts were not significant and were not problematic for NPAH ambient air samplings. In our case, differences of concentrations of the parent PAHs determined by both sampling devices were not significant and differences of concentrations between the two samplers used were the same for any primary (e.g. 1-nitropyrene) or secondary (e.g. 2-nitropyrene, 2+3-nitrofluoranthene) NPAHs. Moreover, if formation during sampling were to take place, that would be easier in the summer period when atmospheric concentrations of the reaction initiators, OH and NO₃, were maximal. The formation of NPAHs during the sampling could not explain the disparities noted in the winter period between DA-80 and impactor samplers.

4.3. *Destruction of NPAHs during sampling*

The major way of degradation of NPAHs is photolysis. In both cases, this parameter could not be taken into account because the collection filter, installed in the middle of the sampler, was protected from sunlight.

A second way of degradation of particulate NPAHs by reaction with gaseous oxidants such as, OH, O₃ and NO_x was reported as very negligible (Atkinson et al., 1989; Feilberg et al., 1999). Due to the difference of the sampling methodology used in this study, this way of degradation could play a role in the differences observed. Because of the conditions of contact between ambient air and particles in the impactor, there is hypothetically a greater probability of contact with the compounds (NPAHs) on the filtration unit (backup filter) of the impactor—a condition that would also exist for the DA-80 filters. However, in the cascade impactor, airflow during sampling is over the surface of the fritted filters. It is conceivable that only the upper outside surface of the top layer of the impacted particles on the fritted filters is exposed to potential oxidizing agents, whereas all sampled air must pass through the backup filter. For the summer samples from the Alpine region, the percentage of the NPAHs collected on the fritted filters reached 85% (Fig. 2). In this case, if chemical reaction with atmospheric oxidants was a major way of degradation of the NPAHs collected on the filtration unit, the NPAH concentrations determined with the impactor would be much more important than those given by the classical filter method (DA-80). As show in Table 1, it is not the case. On the opposite, when the differences of concentrations determined by both samplers were the greatest in the winter period, the NPAHs were mainly associated to the finest particles collected on the back up filter. Finally, during the summer sampling campaign in the region of Marseilles, no or slight differences of concentrations were observed between the samplers whereas the NPAH filter distribution was similar to that of the winter samples from the Alpine region. Degradation of particulate NPAHs on the filter by reaction with gaseous oxidants associated to sampling methodology does not seem to be the key factor explaining the differences of concentrations observed between both samplers used in parallel.

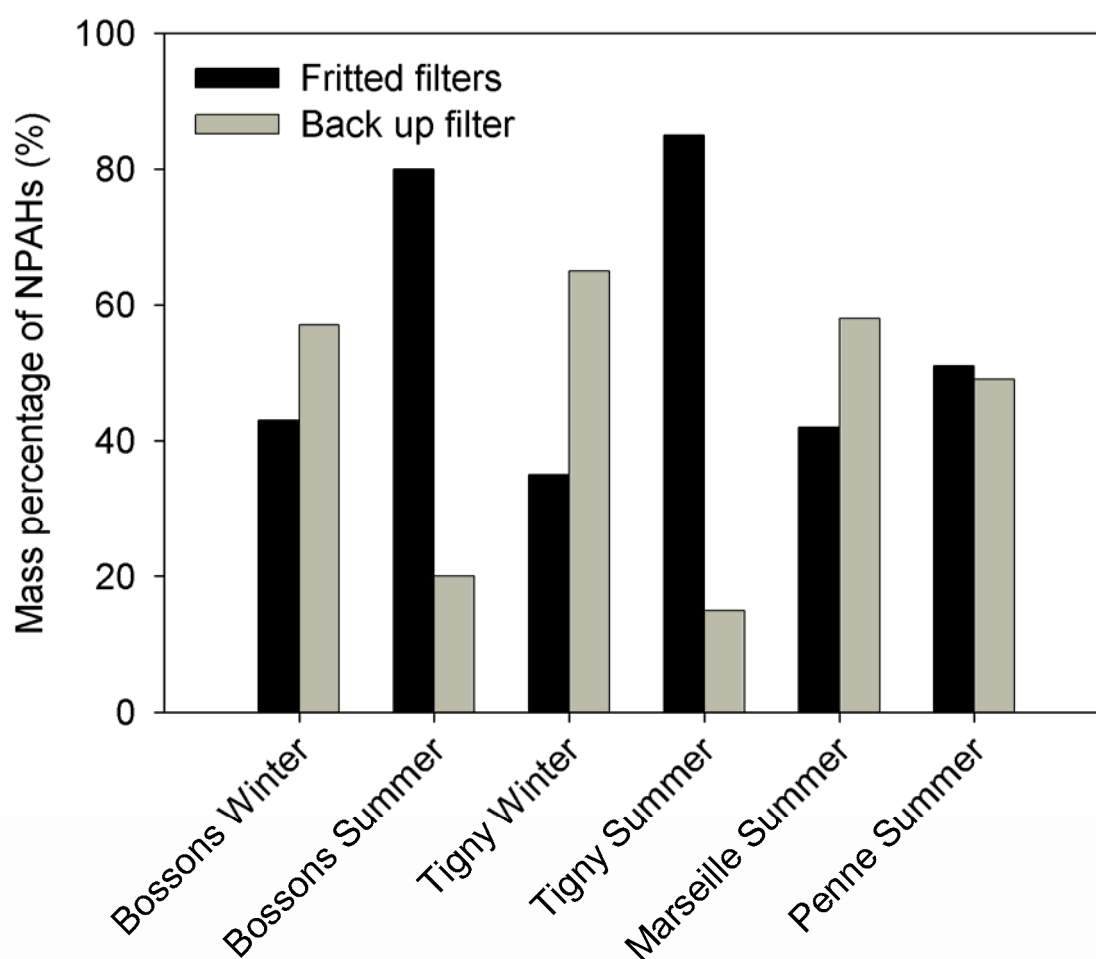


Fig. 2. Fraction of particle-bound NPAHs collected on the fritted filters and the back up filter according to the sampling campaign.

The difference of temperature between external and internal ambient air could play a role in the differences of NPAH concentrations observed between both samplers used. The particulate collection filters of the DA-80 are located in the body of the sampler. The heating of the PM₁₀ head used in winter and to a lesser extent, the heat emitted by the sampling turbine did increase the internal temperature of the DA-80 sampler (up to 25°C more). Note that the increase of the internal temperature of the DA-80 did not cause the volatilisation of

the particulate compounds collected on the filter. In fact, the percentage of PAHs, OPAHs and NPAHs with molecular weight $> 206 \text{ g mol}^{-1}$ associated with the particulate phase was in the range of 90-100% during the winter period (Albinet et al., submitted for publication (2006)-c). In summer, the heating of the PM_{10} head was not used and the difference between internal and external temperatures was lower (maximum difference observed about 10°C). In the case of the impactor, collection filters are located on the upper part of the sampler. The pump is external and the sampler is well ventilated. The external and internal temperatures at the level of the collection filters were approximately similar in wintertime. Fig. 3 shows clearly the importance of the difference of internal and external temperature of the DA-80 sampler on the determination of NPAH concentrations. For any difference between internal DA-80 and ambient air temperatures, PAH and OPAH concentration ratios were in the range of 0.5-2. For NPAHs, this ratio increased considerably until a value of 9 when differences of temperature were the greatest. At this time, we are unable to explain with certitude differences observed on the NPAH behaviour in comparison with the PAHs and OPAHs. A probable hypothesis to explain such differences is that the abrupt change of temperature between external ambient air (negative temperature in winter) and inside the DA-80 sampler could intensify the chemical degradation of the NPAHs. In the same time, the lower temperature in the impactor sampler stabilises these compounds collected on the filters. Temperature does not seem to play a role in the degradation of the other classes of compounds namely PAHs and OPAHs. Nevertheless, as far as we know no data, showing the relation (or not) between chemical degradation of PAHs and their derivatives and the increase of the temperature permitting to confirm our hypothesis, exist.

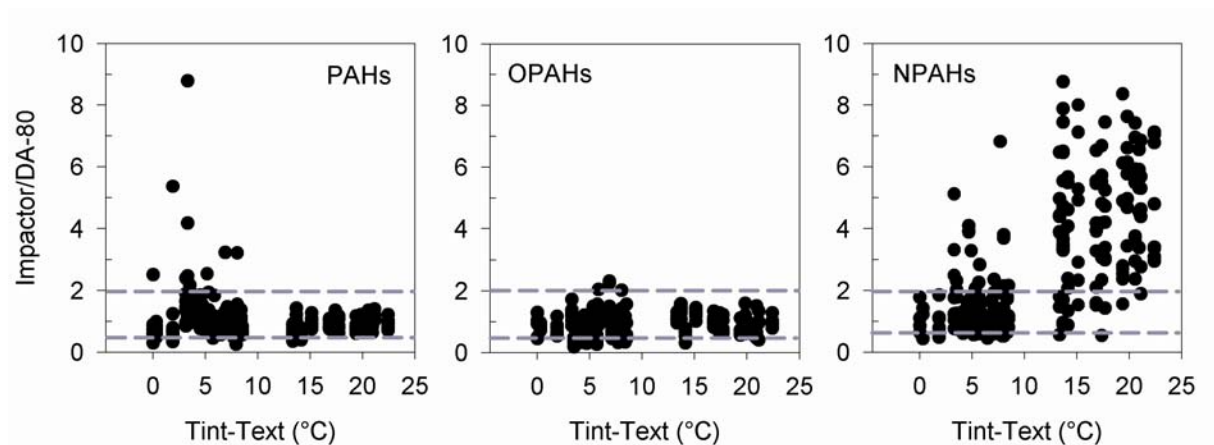


Fig. 3. PAH, OPAH and NPAH concentration ratios determined by PM₁₀ classic filter method (DA-80) and cascade impactor method according to the difference of mean internal temperature of the DA-80 and mean external temperature (all sampling campaigns taking into account).

5. Conclusion

This study presents a comparison of particulate PAH, OPAH and NPAH concentrations determined with two kinds of samplers (cascade impactor and conventional high volume sampler) installed in parallel during five sampling campaigns. For both winter and summer periods, the PAH and OPAH concentrations determined with both sampling systems were considered as equivalent with regard to the analysis of these compounds. In the summer period, NPAH concentrations quantified with both sampling devices were similar whereas in the winter period, the DA-80 sampler underestimated their concentrations by a factor of 3 to 4. To investigate the origin of such differences numerous hypotheses were tested: analytical drift, production or destruction of particle-bound NPAHs during the sampling. Finally, a probable hypothesis is that, the heating of the DA-80 PM₁₀ head in the winter period generates an increase of the internal temperature of the sampler that could intensify the chemical degradation of the NPAHs inducing the underestimation of their concentrations in

the atmosphere. Further investigations will be necessary to confirm the importance of the temperature on the chemical degradation of these compounds and the different behaviour of PAHs and OPAHs. As a conclusion and as suggested in a previous study (Goriaux et al., 2006), the use of oxidant scrubber would allow to prevent chemical degradation of PAHs and derivatives during their sampling. Moreover, we advise against the heating of the sampling head which could induce an increase of these reactions of degradation especially for NPAHs.

Acknowledgements

The authors wish to thank the French Ministry of Ecology and Sustainable Development (MEDD) and the ADEME agency for financial support.

References

- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E., 2006. Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation. *Journal of Chromatography A* 1121, 106-113.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E., submitted for publication (2006)-a. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Nitrated PAHs and Oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France). Part 1: concentrations and sources. *Science of the Total Environment*.

Albinet, A.,Leoz-Garziandia, E.,Budzinski, H. and Villenave, E., submitted for publication (2006)-b. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Nitrated PAHs and Oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France). Part 2: aerosol size distribution. Science of the Total Environment.

Albinet, A.,Leoz-Garziandia, E.,Budzinski, H. and Villenave, E., submitted for publication (2006)-c. Nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys. Part 1: concentrations, sources and gas/particle partitioning Atmospheric Environment.

Albinet, A.,Leoz-Garziandia, E.,Budzinski, H. and Villenave, E., submitted for publication (2006)-d. Nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys. Part 2: aerosol size distribution. Atmospheric Environment.

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

Arey, J.,Zielinska, B.,Harger, W. P.,Atkinson, R. and Winer, A. M., 1988a. The contribution of nitrofluoranthenes and nitropyrenes to the mutagenic activity of ambient particulate organic matter collected in Southern California. Mutation Research 207, 45-51.

Arey, J.,Zielinska, B.,Atkinson, R. and Winer, A. M., 1988b. Formation of nitroarenes during high-volume sampling. Environmental Science & Technology 22, 457-462.

Atkinson, R.,Aschmann, S. M.,Arey, J.,Zielinska, B. and Schuetzle, D., 1989. Gas-phase atmospheric chemistry of 1- and 2-nitronaphtalene and 1,4-naphtoquinone. Atmospheric Environment 23, 2679-2690.

Atkinson, R. and Arey, J., 1994. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environmental Health Perspectives* 102, 117-126.

Bamford, H. A. and Baker, J. E., 2003. Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region. *Atmospheric Environment* 37, 2077-2091.

Dimashki, M., Harrad, S. and Harrison, R. M., 2000. Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. *Atmospheric Environment* 34, 2459-2469.

Feilberg, A., Kamens, R. M., Strommen, M. R. and Nielsen, T., 1999. Modeling the formation, decay, and partitioning of semivolatile nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons (nitronaphthalenes) in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 33, 1231–1243.

Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, J. N., 2000. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Wiley-Interscience: 969 p.

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

Leoz-Garziandia, E., 2004. Essais interlaboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), (French language). LCSQA (convention 04000087): available at <http://www.lcsqa.org> (anonymous; laboratories numbers available from the authors).

Hydrocarbures aromatiques polycycliques nitrés et oxygénés dans l'air ambiant de deux vallées alpines françaises. Partie 1 : concentrations, sources et partition gaz/particule

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

Soumis à Atmospheric Environment

Résumé

Les concentrations atmosphériques (phases gazeuse et particulaire) de 16 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), 17 HAP nitrés (NHAP) et 9 HAP oxygénés (OHAP) ont été mesurées sur des sites variés (trafic, urbain, péri-urbain, altitude et rural) de deux vallées des Alpes françaises au cours de l'hiver 2002-2003 et de l'été 2003. Compte tenu du potentiel cancérigène et mutagène de ces classes de composés, la détermination de leurs concentrations dans l'air ambiant est essentielle. Les niveaux de concentration des OHAP, déterminés lors de ces deux campagnes de terrain d'hiver et d'été, étaient du même ordre de grandeur que ceux des HAP alors que les niveaux de concentration des NHAP étaient de 1 à 2 ordres de grandeurs inférieurs. Les concentrations totales en HAP, OHAP et NHAP étaient plus importantes dans la vallée de Chamonix que de la Maurienne. Un processus d'accumulation plus grand et l'importance de la géomorphologie des vallées peuvent expliquer les différences de concentrations observées. Malgré leurs plus faibles concentrations atmosphériques, la contribution des NHAP au risque cancérigène total peut atteindre 20%. La formation de NHAP secondaires accroît significativement le risque cancérigène sur les sites éloignés des sources de pollution. L'étude de rapports spécifiques de sources (2-nitrofluoranthène/1-nitropyrene) montre que les réactions de formation de NHAP secondaires sont limitées en hiver et que la contribution des sources primaires de NHAP augmente en cette saison. Cependant, en hiver, dans des conditions bien spécifiques, la formation de NHAP secondaires a été mise en évidence sur des sites urbain et péri-urbain (précipitation neigeuses) et sur un site rural (accumulation de polluants et précipitations neigeuses). Quelque soit le site de prélèvements considéré, les réactions en phase gazeuse de jour initiées par le radical OH sont la voie de formation préférentielle des NHAP. La fraction des HAP, OHAP et NHAP associée à la phase particulaire dépend fortement de leur pression de vapeur saturante et des conditions ambiantes. Les sources d'émission de ces composés peuvent jouer un rôle sur leur répartition

entre la phase gazeuse et particulaire qui peut apporter des informations sur l'origine primaire ou secondaire des dérivés des HAP.

Nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys. Part 1: concentrations, sources and gas/particle partitioning

A. Albinet^{a*}, E. Leoz-Garziandia^{a*}, H. Budzinski^b, E. Villenave^c, J.-L. Jaffrezo^d

^a *Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), Parc technologique Alata BP2, 60550 Verneuil en Halatte, France*

^b *Laboratoire de Physico-& Toxico Chimie des systèmes naturels (LPTC), UMR 5472 CNRS, Université Bordeaux 1, 33405 Talence, France*

^c *Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM), UMR 5803 CNRS, Université Bordeaux 1, 33405 Talence, France*

^d *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE), UMR 5183 CNRS, Université Grenoble 1, 38402 Saint Martin d'Hères, France*

* Corresponding authors. Fax : +33 3 44 55 63 02

E-mail addresses: alexandre.albinet@gmail.com (A. Albinet), eva.leoz@ineris.fr (E. Leoz-Garziandia).

Submitted to Atmospheric Environment

Abstract

Ambient measurements (gas + particle phases) of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons, 17 nitrated PAHs (NPAHs) and 8 oxygenated PAHs (OPAHs) were carried out during the winter 2002-2003 and the summer 2003 in two French alpine valleys on various types of sites (traffic, sub-urban, altitude and rural). Atmospheric concentrations of these classes of compounds are of interest because they include potential mutagens and carcinogens. During both summer and winter campaigns, OPAH concentration levels were of the same order of magnitude as PAH ones while NPAH concentrations were one to two orders of magnitude lower. Total particulate PAH, OPAH and NPAH concentrations were higher in the Chamonix valley than in the Maurienne valley. A greater accumulation process in the Chamonix valley and the importance of the geomorphology of the valleys for the dispersion of pollutants explain such differences of concentrations. Despite their lower atmospheric concentrations, carcinogenic risk attributed to the NPAHs could reach 20% of the total risk. The formation of secondary compounds such as NPAHs increases significantly the carcinogenic risk at the sites away from pollution sources. Study of sources specific ratios (2-nitrofluoranthene/1-nitropyrene) showed that NPAH gas phase formation reactions were hindered in winter, and that the relative contribution of NPAHs from primary sources increases during this season. Nevertheless, in winter under specific conditions, evidence of secondary NPAH formations was observed at sub-urban and traffic sites (snowfalls) and rural site (pollutant accumulation and snowfalls). Moreover, for all sampling sites, the day-time OH initiated reaction seemed to be the dominant gas phase formation pathway over the NO_3 initiated reaction. The fraction of PAHs, OPAHs and NPAHs associated with the particle phase was strongly depending on their vapour pressure and the ambient conditions. Sources of these compounds take a part in their

gas/particle partitioning which can bring information on the primary or secondary origin of the PAH derivatives.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons; Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons; Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons; Atmospheric pollution

1. Introduction and objectives

Alpine valleys represent some of the most important crossroads for international heavy-duty traffic in Europe but impact of this traffic on air quality is not well-known due to a lack of data in these complex systems. The results presented here were obtained during the research program POVA (Pollution des Vallées Alpines). This study benefits of an exceptional context due to the closure of the “Tunnel du Mont Blanc” (TMB) in the Chamonix valley for nearly 3 years after a large accident that took place March 1999. Consequently, most heavy duty traffic in the area was diverted toward the “Tunnel du Fréjus”, in the Maurienne valley. The general objectives of this research program were the comparative studies of atmospheric pollution together with the modelling of atmospheric emissions and transport of pollutants in these two French Alpines valleys before and after the reopening of the TMB to heavy-duty traffic (July 2002). The program included several field campaigns, associated with 3D modelling (Brulfert et al., 2005). In this context, our specific objectives concerning the study of the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their oxidation products, namely oxygenated and nitrated PAHs (OPAHs and NPAHs), were to bring relative data on the exposure levels of the population to toxic compounds and to evaluate the combustion source influences.

PAHs are released in the atmosphere as by-products from the incomplete combustion or pyrolysis of organic matter and fossil fuel. They are intensively studied because of their potentially carcinogenic and/or mutagenic properties (IARC, 1987). PAH derivatives (NPAHs and OPAHs) have been recognised as direct-acting mutagens and carcinogens which makes them more toxic than their parent PAHs which require an enzymatic activation to demonstrate their carcinogenic/mutagenic properties (Durant et al., 1996, Durant et al., 1998, Hannigan et al., 1998, Lewtas et al., 1990, Pedersen et al., 2004, Pedersen et al., 2005, Schuetzle, 1983). NPAHs and OPAHs are formed during combustion processes or, in the atmosphere, by both gas and heterogeneous phase reactions of PAHs induced by atmospheric oxidants (OH, NO₃, O₃) (Arey et al., 1986, Atkinson et al., 1989, Atkinson et al., 1990, Barbas et al., 1996, Environmental Health Criteria (EHC) 229, 2003, Helmig and Harger, 1994, Perraudin et al., submitted for publication (2006), Sasaki et al., 1997). Despite their high potential toxicity, atmospheric sources (primary or secondary) and concentrations of these PAH derivatives are well not documented.

As part of the POVA research program, two intensive field campaigns were performed in winter 2002-2003 and summer 2003. The purposes of these measurements were to characterise and to compare the occurrence of the NPAHs and OPAHs in both gas and particulate phases for various types of sites (rural, traffic, suburban and altitude) in sensitive valleys and to estimate the contribution of different sources, different atmospheric formation pathways and direct emissions.

2. Experimental sections

2.1. Sampling campaigns and sampling sites

Fig. 1 presents the geomorphology of both investigated valleys which allow direct connection between France and Italy via highways via their respective tunnel.

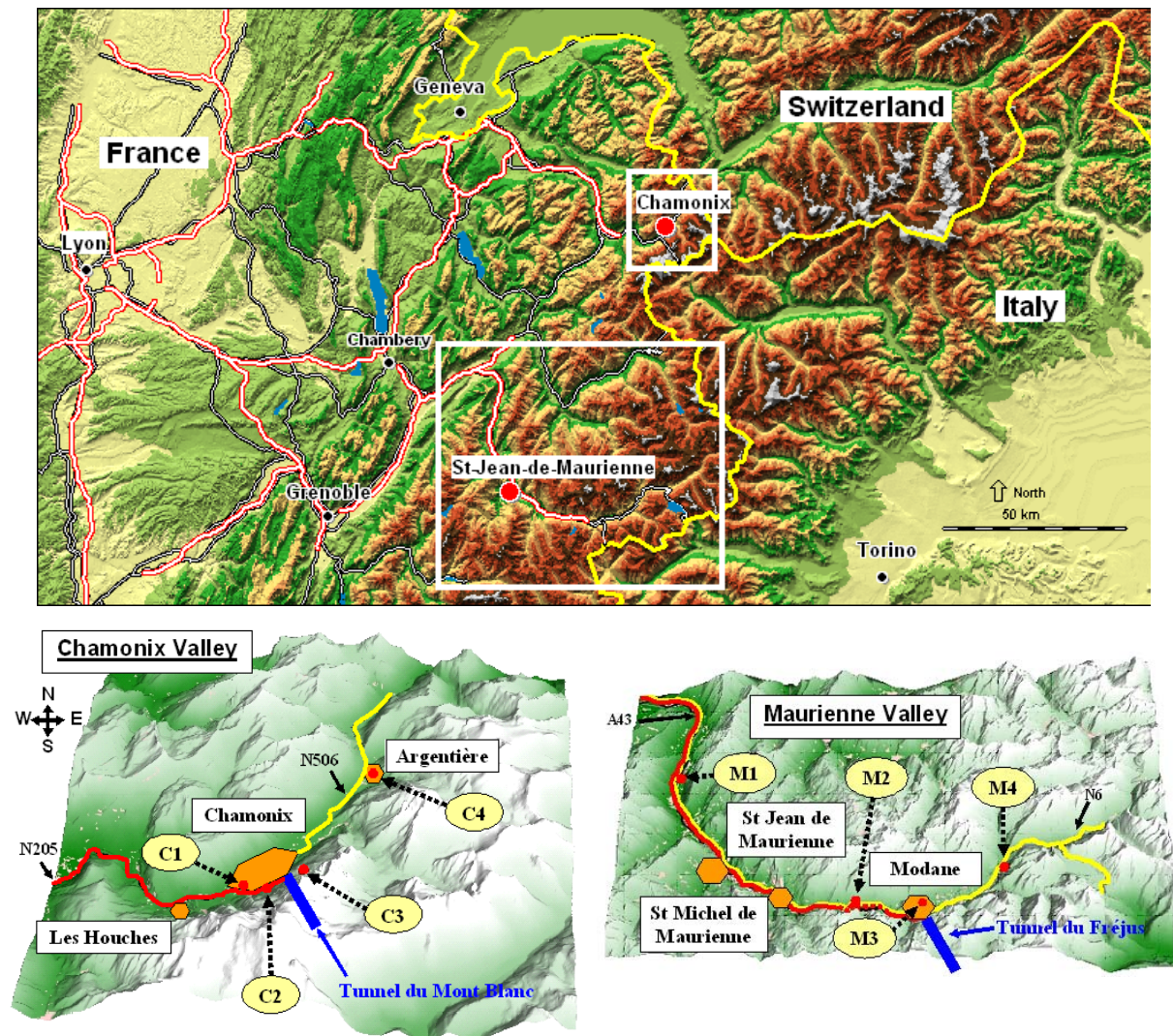


Fig. 1. Map of the Alpine area of the POVA research program and location of the sampling sites in the Chamonix and the Maurienne valleys.

The Chamonix valley is 23 km long. This valley is rather narrow (1 to 2 km on average on the bottom part), with the valley floor at 1000 m.a.s.l (meters above sea level) on average, surrounded by tall mountains culminating with the Mont Blanc peak (4807 m.a.s.l.). There are no industrial emissions or waste incinerators in this valley, and the main anthropogenic sources of emissions are vehicular traffic, residential heating (fuel or wood burning), and some agricultural activity. The permanent population is about 12 000 inhabitants but this number is often increased by tourism (on average 100 000 person day⁻¹ in summer, and about 5 million overnight stays per year), mainly for short term visits. Only one road (National Road 205, N205) supports all the traffic into and out of the valley, but many secondary roads spread over all of the valley floor and on the lower slopes. During the closing of the TMB leading to Italy, the traffic at the entrance of the valley, 14 400 vehicles day⁻¹ (veh day⁻¹) on average, was mainly composed of cars (91% of the total, 50% of these being diesel engine) along with a small number of local trucks (5%) and tourist buses (1%). After the reopening of the TMB, traffic number and composition were quite similar (about 18 100 veh day⁻¹ between February and August 2003).

The Maurienne valley is longer (about 130 km) and wider (about 3-5 km wide on average at the valley floor). The surrounding mountains are lower with surrounding peaks varying between 2500 and 3800 m.a.s.l. The altitude at the valley mouth is 330 m.a.s.l. increasing up to 2080 m.a.s.l. at the end of the valley. The topography of the Maurienne valley is more complex than the Chamonix valley and includes many tributary valleys and several narrow gorges and sharp bends. The 30 km of the lower valley up to the town of Saint Jean de Maurienne supports several heavy industries, including steel transformation and aluminium and phosphorus production. Traffic is distributed essentially between a main road (National Road 6, N6) and a highway (A43). Most traffic (95% of the trucks and 55% of the cars) is found on the 50 km of highway leading from the valley entrance up to the town of Modane

where the entrance of the “Tunnel du Fréjus” leading to Italy is located. Average traffic was about 11 500 veh day⁻¹ at Saint Jean de Maurienne during the closure of TMB and constituted at 38% by heavy-duty diesel truck. The total population of the valley is about 45 000 inhabitants. The majority is concentrated in the lower 40 km. Tourism is not as important as on Chamonix valley but it results in about 4.2 million overnight stays per year on average, mostly during the winter season and in the upper part of the valley, where several ski resorts are located.

As part of the POVA program, two 15-day campaigns were performed after the reopening of the TMB to the international traffic. A winter campaign took place in 2003, from 15 to 22 January in the Chamonix valley and from 24 to 31 January in the Maurienne valley. A summer campaign took place in 2003, from 25 June to 02 July in the Maurienne valley and from 04 to 11 July in the Chamonix valley. Four sites per valley, with various characteristics, were instrumented in order to study the evolution of PAH, OPAH and NPAH concentrations and reactivity along the valleys (Table 1). In addition, sampling sites were instrumented with various aerosol and/or gas samplers, including automatic analysers for NO_x, O₃, CO, PM₁₀, aerosol collection for chemical analysis, gravimetric measurement and size distribution, sampling for speciation of volatile organic compounds and meteorological data. Not all measurements were performed at every site (Table 1). The locations of the PAH sampling sites (C1 to C4 for the Chamonix valley and M1 to M4 for the Maurienne valley) are presented on Fig. 1.

Table 1

Sampling site characteristics and parameters measured

Site	Abbreviation	Type	Latitude	Longitude	Altitude (m.a.s.l.)	PAH samplers	
						DA-80	Impactor
Chamonix Valley							
Clos de l'Ours	C1	Suburban	45.9143	6.86019	1034		X
Les Bossons	C2	Traffic	45.9067	6.84505	1042	X	X
Plan de l'Aiguille	C3	Altitude	45.9013	6.88650	2263	X	
Argentière	C4	Rural	45.9865	6.92957	1250	X	
Maurienne Valley							
Tigny	M1	Rural	45.4303	6.28550	441	X	X
Orelle	M2	Suburban	45.2101	6.56670	1134	X*	
Modane	M3	Suburban	45.2036	6.66720	1094		X
Sollières	M4	Rural	45.2564	6.80870	1373	X	

* Only in summer 2003.

Site	CO	NO _x	O ₃	VOCs	PM ₁₀	EC/OC	POM	T	P	WS, WD
<i>Chamonix Valley</i>										
C1		X	X	X	X	X	X	X	X	X
C2		X	X		X			X		
C3		X	X	X	X	X	X	X		
C4	X	X	X					X	X	X
<i>Maurienne Valley</i>										
M1	X	X	X					X	X	X
M2		X	X	X	X	X	X	X	X	X
M3	X	X	X	X	X	X	X	X		
M4		X	X	X	X	X		X		

VOCs: volatile organic compounds; EC: elemental carbon; OC: organic carbon; POM: particulate organic matter; T: temperature; P: atmospheric pressure; WS: wind speed; WD: wind direction.

2.2. Sample collection

Detailed sampling procedure of PAHs and PAH derivatives has been presented previously (Albinet et al., submitted for publication (2006)-a, submitted for publication (2006)-b).

Two kinds of high volume samplers (DA-80 and cascade impactor) were used to collect PAHs and their derivatives. Table 1 presents the repartition of the samplers according to the sampling site. At sites C2 and M1 both samplers were installed in parallel.

Both ambient air particulate (on quartz filter, Schleicher & Schuell, $\varnothing=150$ mm) and gas (on PUF polyurethane foams, Tisch Environmental, 79 mm long) phases were sampled using modified high volume samplers equipped with PM₁₀ head (Megatec Digitel DA-80, 30 m³ h⁻¹) in order to determine parent PAH and PAH derivative concentrations. Samplings were performed every 12 h (starting at 08:00 local time). Airborne particulates were collected using a high volume cascade impactor (Graseby Andersen, 35 m³ h⁻¹). Sampling duration was 24 h (starting at 8:00 local time). The particles collected using this sampler were separated into seven size ranges: D_p<0.39 μ m (stage 7 or back up filter), 0.39-0.69 μ m (stage 6), 0.69-1.3 μ m (stage 5), 1.3-2.1 μ m (stage 4), 2.1-4.2 μ m (stage 3), 4.2-10.2 μ m (stage 2) and 10.2-50 μ m (stage 1). Samples were collected on six separated fritted quartz fiber filters (Tisch Environmental, 142×149 mm) with a back up quartz fiber filter (Whatman QM-A, 203×254 mm).

Prior to sampling, quartz fiber filters were calcined at 500°C for 12 h to remove any organic compounds that might be present on the filters. PUF were pre-washed with dichloromethane using pressurised liquid extraction. After collection, filters were stored at -18°C in individual glass Petri dishes (pre-washed). PUF were stored with their glass holder at -18°C. All samples were wrapped in aluminium foil and placed in opaque reclosable poly bags.

2.3. *Sample extraction and analysis*

The complete PAH, NPAH and OPAH analytical procedures are presented in detail elsewhere (Albinet et al., 2006). Filters and PUF were extracted with dichloromethane using pressurised liquid extraction. For the winter samples, impactor stages were extracted two by two whereas in summer they were extracted individually, except for stage 1 and 2. Extracts were divided into two fractions by weighting. The first one, for the determination of PAH

concentrations and the second one, for NPAH and OPAH quantification. Both fractions were evaporated under a nitrogen stream and adjusted to 1 ml with acetonitrile (PAHs) or dichloromethane (NPAHs and OPAHs). 16 PAHs were quantified by HPLC with fluorescence/UV detection (acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benz[a]anthracene, chrysene, benzo[e]pyrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenz[a,h]anthracene, benzo[g,h,i]perylene, indeno[1,2,3,c,d]pyrene and coronene). NPAH and OPAH concentrations were determined simultaneously using gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation (GC/NICI-MS) and selective ion monitoring mode (SIM). The method includes a liquid chromatography purification procedure on solid phase extraction (SPE) cartridges. A total of 17 NPAHs and 8 OPAHs were quantified (1-nitronaphthalene, 2-nitronaphthalene, 2-nitrofluorene, 9-nitroanthracene, 9-nitrophenanthrene, 3-nitrophenanthrene, 3+2-nitrofluoranthene, 4-nitropyrene, 1-nitropyrene, 2-nitropyrene, 7-nitrobenz[a]anthracene, 6-nitrochrysene, 1,3-dinitropyrene, 1,6-dinitropyrene, 1,8-dinitropyrene and 6-nitrobenzo[a]pyrene; 1-naphthaldehyde, 9-fluorenone, 9-phenanthrenecarboxaldehyde, 9,10-anthraquinone, benzo[a]fluorenone, benzo[b]fluorenone, benzanthrone and benz[a]anthracene-7,12-dione).

In this paper, only results on OPAH and NPAH concentrations are discussed. Results on PAH concentrations will be presented in a next article (Albinet et al., in preparation).

3. Results and discussion

3.1. Concentrations of OPAHs and NPAHs

Table 2 presents the average total (filter + PUF) OPAH and NPAH concentrations measured at each instrumented site. With cascade impactor sampler, concentrations in

particulate phase were determined by summing the concentrations of all the impactor stages. This table also presents, if available, the average temperature, CO, NO, NO_x, O₃, PM₁₀ and benzo[a]pyrene concentrations.

The differences between the concentrations determined with both sampling systems used were considered as equivalents with regard to the analysis variability for particulate PAHs, OPAHs and NPAHs. Nevertheless, in winter period individual NPAH concentrations determined by the DA-80 sampler were for all NPAHs about 3 to 4 times lower than those determined by the cascade impactor. The heating of the PM₁₀ head of the DA-80 sampler used in this season, generating an increase of the internal sampler temperature, seemed to accelerate the chemical degradation of the NPAHs inducing the underestimation of their concentrations in the atmosphere (Albinet et al., submitted for publication (2006)-c).

During both summer and winter campaigns, OPAH concentration levels were of the same order of magnitude as PAHs while NPAH concentrations were one to two orders of magnitude lower. During both winter and summer campaigns, 9-fluorenone, 9,10-anthraquinone and 1-naphthaldehyde were the most abundant OPAHs quantitatively measured for all types of sampling sites and accounting for about 20 to 70%, 10 to 60% and 10 to 40% of the total OPAH concentrations. In winter period benzanthrone was the following major compound. It was predominant and accounting for about 30% of the total OPAH concentration at site C1 (only the particulate phase was sampled). 2+3-Nitrofluoranthene, 2-nitropyrene, 9-nitroanthracene and 1-nitronaphthalene were the major NPAHs in the Chamonix and the Maurienne valleys. Their proportion varied according to the sampling seasons. 9-nitroanthracene and 2-nitropyrene were predominant in winter period whereas in summer period 2+3-nitrofluoranthene and 1-nitronaphthalene were prevalent.

The OPAH concentration levels observed at the urban, sub-urban and rural sampling sites in both valleys were similar to those reported in previous studies for large agglomerations like

Paris, Marseille (France), Disburg (Germany), Portland, Salt Lake City, Houston, Boston (USA), Alger (Algeria) and Santiago (Chile) and similar sampling seasons (winter or summer) (Albinet et al., submitted for publication (2006)-a, Allen et al., 1997, Fraser et al., 1998, Hawthorne et al., 1992, König et al., 1983, Leoz-Garziandia et al., 2000, Ligocki and Pankow, 1989, Maria del Rosario Sienra, 2006, Tsapakis et al., 2002, Wilson et al., 1995, Yassaa et al., 2001). Atmospheric concentrations of NPAHs such as 1-, 2-nitropyrene, 2+3-nitrofluoranthene for all the sampling sites (except the altitude site C3) were in the same order of magnitude as those reported for the cities and areas of Marseille (France), Napoli, Milano (Italy), Athína (Greece), Barcelona (Spain), Birmingham (England) and São Paulo (Brazil) for similar sampling seasons (Albinet et al., submitted for publication (2006)-a, Bamford and Baker, 2003, Bayona et al., 1994, Ciccioli et al., 1995, Ciccioli et al., 1996, Dimashki et al., 2000, Leoz-Garziandia et al., 2000, Marino et al., 2000). Nevertheless, in winter period, individual NPAH concentrations are 2 to 50 times higher than those reported by Bamford and Baker (2003) in Baltimore for urban and sub-urban sites. It is important to note that NPAH concentrations determined in winter with DA-80 sampler could be 3 to 4 times higher than those determined by the cascade impactor (see Albinet et al., submitted for publication (2006)-c for more details).

Table 2

Average results for total (filter + PUF) OPAH (ng m⁻³), NPAH (pg m⁻³), benzo[a]pyrene (ng m⁻³) concentrations and associated particulate fraction, T (°C), CO, NO, NO₂, PM₁₀ and O₃ concentrations (µg m⁻³) for the winter and summer campaigns in both valleys

Winter 2002-2003																		
	C1 ^a (n=7)		C2 (n=14)		% Filter	C3 ^a (n=7)		C4 (n=9)		% Filter	M1 (n=14)		% Filter	M3 ^a (n=7)		M4 (n=13)		% Filter
	Mean	(SD)	Mean	(SD)		Mean	(SD)	Mean	(SD)		Mean	(SD)		Mean	(SD)	Mean	(SD)	
T (°C)	-3	(2)	-3	(2)	-	-3	(2)	-0	(2)	-	1	(3)	-	-	-	-4	(4)	-
NO (µg m ⁻³)	47	(25)	72	(38)	-	4	(3)	1	(1)	-	11	(9)	-	3	(3)	2	(1)	-
NO ₂ (µg m ⁻³)	56	(8)	52	(10)	-	7	(3)	9	(5)	-	32	(11)	-	34	(11)	10	(6)	-
PM ₁₀ (µg m ⁻³)	22	(4)	24	(11)	-	4	(1)	-	-	-	-	-	-	8	(4)	9	(5)	-
CO (µg m ⁻³)	-	-	-	-	-	-	-	437	(761)	-	396	(169)	-	868	(115)	-	-	-
O ₃ (µg m ⁻³)	10	(8)	19	(11)	-	79	(3)	61	(11)	-	25	(16)	-	69	(29)	51	(20)	-
Benzo[a]pyrene (ng m ⁻³)	1.88	0.76	2.81	(1.28)	100	0.01	0.01	0.16	(0.14)	100	0.85	(0.41)	100	0.68	(0.71)	0.76	(1.10)	100
OPAHs (ng m ⁻³)																		
1-Naphthaldehyde	0.18	(0.16)	7.82	(7.36)	9	0.16	(0.78)	2.38	(1.19)	9	3.08	(3.74)	1	0.59	(0.37)	1.68	(1.63)	12
9-Fluorenone	0.67	(0.37)	11.23	(4.33)	43	0.19	(0.13)	1.54	(1.48)	47	4.10	(1.97)	12	2.79	(1.58)	2.53	(2.15)	53
9-Phenanthrenecarboxaldehyde	0.31	(0.12)	0.43	(0.16)	100	0.01	(0.01)	0.04	(0.02)	100	0.18	(0.14)	86	0.28	(0.18)	0.16	(0.14)	100
9,10-Anthraquinone	1.42	(0.49)	3.60	(1.09)	99	0.15	(0.08)	0.57	(0.37)	100	1.77	(1.49)	93	2.76	(1.71)	2.36	(2.74)	99
Benzo[a]fluorenone	0.84	(0.19)	1.59	(0.67)	100	0.17	(0.15)	0.43	(0.43)	100	0.45	(0.26)	99	0.79	(0.90)	0.63	(1.03)	100
Benzo[b]fluorenone	0.86	(0.23)	1.49	(0.64)	100	0.18	(0.22)	0.36	(0.33)	100	0.44	(0.23)	100	0.65	(0.78)	0.60	(1.00)	100
Benzanthrone	1.71	(0.59)	2.05	(0.95)	100	0.15	(0.29)	0.26	(0.17)	100	0.69	(0.33)	100	0.87	(0.91)	0.48	(0.82)	100
Benz[a]anthracene-7,12-dione	0.27	(0.06)	0.55	(0.18)	100	0.13	(0.19)	0.22	(0.25)	100	0.29	(0.13)	100	0.29	(0.31)	0.45	(0.83)	100
NPAHs (pg m ⁻³)																		
1-Nitronaphthalene	13.1	(6.4)	185.7 ^b	(135.0)	14	0.4 ^b	(0.7)	51.0 ^b	(33.4)	6	40.7 ^b	(36.6)	6	5.3	(3.9)	25.5 ^b	(22.0)	19
2-Nitronaphthalene	8.9	(3.9)	66.2 ^b	(46.7)	15	0.1 ^b	(0.1)	23.8 ^b	(13.6)	4	28.5 ^b	(24.9)	3	3.9	(2.6)	14.8 ^b	(12.2)	12
2-Nitrofluorene	1.2	(1.1)	1.1 ^b	(0.4)	100	nd	-	0.1 ^b	(0.2)	50	0.1 ^b	(0.2)	100	0.6	(0.7)	0.2 ^b	(0.6)	100
9-Nitroanthracene	502.6	(147.9)	85.3 ^b	(60.0)	100	1.7 ^b	(3.1)	10.3 ^b	(8.5)	97	145.1 ^b	(102.2)	88	327.6	(221.5)	114.7 ^b	(184.5)	98
9-Nitrophenanthrene	20.9	(12.9)	4.3 ^b	(1.7)	94	0.1 ^b	(0.1)	0.7 ^b	(0.9)	91	1.6 ^b	(1.4)	72	4.9	(3.7)	0.5 ^b	(0.2)	96
3-Nitrophenanthrene	40.8	(8.6)	9.3 ^b	(2.2)	100	0.1 ^b	(0.1)	1.1 ^b	(1.0)	100	5.5 ^b	(1.8)	92	14.0	(9.8)	3.4 ^b	(4.3)	100
2+3-Nitrofluoranthene	260.8	(161.2)	167.5 ^b	(168.8)	98	1.3 ^b	(1.4)	18.7 ^b	(17.0)	98	101.8 ^b	(59.8)	100	277.2	(322.6)	80.8 ^b	(146.8)	100
4-Nitropyrene	48.0	(14.3)	20.8 ^b	(24.8)	98	2.1 ^b	(2.1)	4.5 ^b	(1.7)	86	4.6 ^b	(2.1)	100	20.5	(14.4)	6.5 ^b	(7.1)	99
1-Nitropyrene	186.9	(58.5)	53.7 ^b	(25.7)	100	2.4 ^b	(2.6)	9.9 ^b	(6.1)	97	24.8 ^b	(21.9)	100	70.0	(53.6)	10.8 ^b	(7.6)	100
2-Nitropyrene	659.6	(167.1)	186.2 ^b	(67.7)	99	14.8 ^b	(38.2)	70.4 ^b	(46.4)	91	72.3 ^b	(32.9)	99	257.3	(357.3)	70.4 ^b	(110.7)	100
7-Nitrobenz[a]anthracene	90.1	(47.2)	12.6 ^b	(13.9)	100	0.2 ^b	(0.5)	1.5 ^b	(1.8)	98	22.0 ^b	(22.7)	100	49.5	(48.0)	16.5 ^b	(43.7)	100
6-Nitrochrysene	2.8	(1.2)	0.5 ^b	(0.2)	100	0.0 ^b	(0.1)	0.2	(0.1)	83	0.5 ^b	(0.4)	100	1.4	(2.7)	0.6 ^b	(0.6)	100
1,3-Dinitropyrene	30.4	(9.0)	17.4 ^b	(12.4)	100	nd	-	1.7 ^b	(2.3)	100	4.2 ^b	(2.3)	100	20.3	(27.1)	4.0 ^b	(8.1)	100
1,6-Dinitropyrene	0.2	(0.3)	nd	-	-	nd	-	1.2 ^b	(1.9)	100	6.5 ^b	(4.2)	100	0.1	(0.1)	1.8 ^b	(1.7)	100
1,8-Dinitropyrene	85.7	(29.5)	30.6 ^b	(18.2)	100	nd	-	4.6 ^b	(3.7)	100	12.0 ^b	(5.0)	100	30.7	(34.6)	10.1 ^b	(16.5)	100
6-Nitrobenzo[a]pyrene	13.0	(3.9)	4.3 ^b	(2.8)	100	0.1 ^b	(0.1)	0.2 ^b	(0.3)	100	6.5 ^b	(4.2)	100	5.4	(7.1)	9.2 ^b	(26.6)	100

Table 2 (continued)

Summer 2003																						
	C1 ^a (n=7)		C2 (n=14)			C3 (n=7)			C4 (n=14)			M1 (n=14)			M2 (n=11)			M3 ^a (n=7)		M4 (n=14)		
	Mean	(SD)	Mean	(SD)	% Filter	Mean	(SD)	% Filter	Mean	(SD)	% Filter	Mean	(SD)	% Filter	Mean	(SD)	% Filter	Mean	(SD)	Mean	(SD)	% Filter
T (°C)	16	(3)	17	(6)	-	12	(4)	-	15	(6)	-	25	(6)	-	21	(5)	-	21	(4)	18	(6)	-
NO (µg m ⁻³)	5	(1)	42	(23)	-	0	(0)	-	1	(0)	-	1	(1)	-	1	(1)	-	4	(4)	0	(0)	-
NO ₂ (µg m ⁻³)	16	(6)	33	(10)	-	1	(1)	-	6	(2)	-	8	(5)	-	10	(7)	-	13	(6)	5	(2)	-
PM ₁₀ (µg m ⁻³)	16	(7)	27	(13)	-	14	(6)	-	-	-	-	-	-	-	27	(14)	-	29	(15)	30	(18)	-
CO (µg m ⁻³)	-	-	-	-	-	-	-	-	181	(27)	-	188	(85)	-	-	-	-	324	(71)	-	-	-
O ₃ (µg m ⁻³)	62	(18)	62	(21)	-	113	(20)	-	84	(31)	-	120	(36)	-	97	(23)	-	93	(24)	99	(25)	-
Benzo[a]pyrene (ng m ⁻³)	0.04	(0.03)	0.12	(0.13)	100	0.01	(0.00)	100	0.04	(0.03)	69	0.03	(0.05)	100	0.05	(0.07)	100	0.03	(0.02)	0.05	(0.05)	78
OPAHs (ng m ⁻³)																						
1-Naphthaldehyde	0.30	(0.02)	1.11	(0.74)	8	nd	-	-	3.53	(10.36)	1	0.33	(0.41)	0	0.34	(0.24)	30	0.07	(0.05)	0.30	(0.32)	29
9-Fluorenone	0.62	(0.02)	1.77	(0.55)	8	0.16	(0.11)	2	0.41	(0.36)	13	0.61	(0.69)	9	0.96	(0.51)	7	0.11	(0.07)	0.47	(0.45)	10
9-Phenanthrenecarboxaldehyde	0.07	(0.00)	0.06	(0.04)	65	0.00	(0.00)	92	0.01	(0.01)	69	0.02	(0.01)	68	0.02	(0.01)	35	0.00	(0.00)	0.01	(0.00)	61
9,10-Antraquinone	1.59	(0.04)	0.97	(0.52)	68	0.05	(0.02)	99	0.26	(0.17)	85	0.47	(0.36)	58	0.37	(0.22)	63	0.34	(0.13)	0.13	(0.09)	75
Benzo[a]fluorenone	0.33	(0.02)	0.23	(0.28)	98	0.00	(0.00)	95	0.03	(0.02)	93	0.08	(0.14)	83	0.05	(0.03)	86	0.02	(0.02)	0.03	(0.01)	82
Benzo[b]fluorenone	0.19	(0.02)	0.26	(0.40)	99	0.01	(0.00)	99	0.02	(0.02)	96	0.09	(0.18)	99	0.04	(0.03)	97	0.02	(0.02)	0.03	(0.02)	94
Benzanthrone	0.02	(0.00)	0.29	(0.48)	99	0.00	(0.00)	100	0.02	(0.02)	97	0.06	(0.09)	99	0.04	(0.03)	95	0.00	(0.00)	0.05	(0.03)	99
Benz[a]anthracene-7,12-dione	0.22	(0.03)	0.15	(0.27)	98	0.00	(0.00)	100	0.02	(0.02)	98	0.13	(0.30)	98	0.04	(0.03)	90	0.02	(0.02)	0.02	(0.01)	96
NPAHs (pg m ⁻³)																						
1-Nitronaphthalene	0.3	(0.3)	55.5	(31.0)	5	0.1	(0.1)	10	15.0	(38.2)	6	25.6	(29.7)	13	27.4	(36.0)	4	1.7	(1.3)	12.5	(18.9)	2
2-Nitronaphthalene	0.2	(0.1)	21.2	(10.2)	1	0.4	(0.3)	0	6.8	(15.1)	1	14.3	(13.3)	1	16.4	(16.3)	1	0.4	(0.2)	6.8	(9.4)	1
2-Nitrofluorene	0.2	(0.4)	4.3	(3.5)	27	0.5	(1.1)	100	0.2	(0.6)	34	4.1	(7.2)	81	4.8	(4.4)	22	0.8	(2.0)	0.7	(0.5)	100
9-Nitroanthracene	7.6	(2.3)	22.4	(10.0)	69	0.4	(0.1)	98	4.0	(5.1)	53	22.2	(18.4)	44	11.3	(9.1)	69	11.5	(7.0)	2.8	(2.7)	75
9-Nitrophenanthrene	0.2	(0.1)	0.3	(0.2)	62	0.0	(0.0)	100	0.2	(0.4)	31	0.1	(0.1)	25	0.0	(0.1)	87	0.5	(0.3)	0.0	(0.0)	100
3-Nitrophenanthrene	1.2	(0.4)	2.8	(1.5)	69	0.1	(0.1)	55	0.9	(1.0)	98	4.1	(4.7)	28	2.9	(2.4)	32	2.2	(1.4)	0.6	(0.3)	57
2+3-Nitrofluoranthene	10.1	(9.7)	29.7	(24.8)	68	1.8	(1.3)	100	7.1	(11.1)	55	63.1	(45.4)	99	22.8	(20.4)	86	16.6	(10.4)	3.1	(2.2)	100
4-Nitropyrene	0.3	(0.2)	2.8	(4.3)	100	0.0	(0.0)	100	0.1	(0.1)	100	0.2	(0.6)	100	0.1	(0.1)	91	0.4	(0.4)	0.1	(0.1)	100
1-Nitropyrene	2.8	(0.9)	7.7	(4.8)	92	0.6	(0.5)	100	0.7	(0.4)	92	4.7	(5.1)	99	6.5	(7.2)	79	6.5	(5.8)	0.8	(0.7)	100
2-Nitropyrene	5.2	(5.8)	27.7	(35.8)	100	0.7	(0.5)	100	4.0	(3.4)	100	8.8	(15.0)	92	1.8	(2.2)	94	15.1	(10.0)	0.9	(1.1)	100
7-Nitrobenz[a]anthracene	0.5	(0.4)	2.1	(4.3)	100	nd	-	-	0.1	(0.3)	100	0.3	(0.5)	100	0.7	(1.1)	100	0.6	(0.8)	0.1	(0.3)	100
6-Nitrochrysene	0.0	(0.0)	1.2	(1.5)	61	0.3	(0.7)	100	nd	-	-	1.0	(2.0)	83	2.4	(1.8)	60	1.5	(3.8)	0.2	(0.3)	100
1,3-Dinitropyrene	0.2	(0.3)	2.1	(5.0)	100	nd	-	-	nd	-	-	0.6	(2.2)	100	nd	-	-	0.6	(0.7)	nd	-	-
1,6-Dinitropyrene	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)	100	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	nd	-	-
1,8-Dinitropyrene	0.4	(0.7)	10.1	(23.6)	100	nd	-	-	0.4	(0.7)	100	0.4	(1.6)	100	0.2	(0.5)	100	1.1	(0.9)	0.3	(0.6)	100
6-Nitrobenzo[a]pyrene	0.1	(0.1)	0.9	(1.2)	100	0.2	(0.1)	100	0.1	(0.2)	100	0.3	(0.7)	100	1.0	(1.6)	100	1.4	(1.9)	0.9	(1.2)	100

^a Concentrations determined with cascade impactor (only particulate phase).^b NPAH concentrations determined in winter with DA-80 sampler could be 3 to 4 times higher (see Albinet et al., submitted for publication (2006)-c for more details)

3.2. Concentrations of PAHs, OPAHs and NPAHs: comparison of both valleys

Average Σ PAHp, Σ OPAHp and Σ NPAHp, defined as the sum of the concentrations of PAHs, OPAHs and NPAHs mainly present in the particulate phase (see Table 2 and section 3.6), are presented on Fig. 2 (10 PAHs: from benz[a]anthracene to coronene, 6 OPAHs: from 9-phenanthrenecarboxaldehyde to benz[a]anthracene-7,12-dione and 11 NPAHs: from 2+3-nitrofluoranthene to 6-nitrobenzo[a]pyrene).

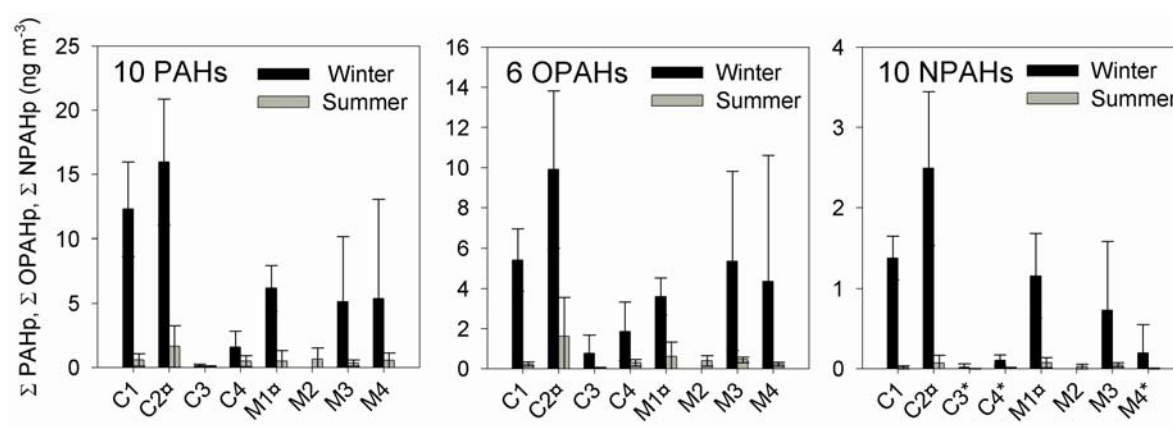


Fig. 2. Average Σ PAHp, Σ OPAHp and Σ NPAHp during winter 2002-2003 and summer 2003 field campaign according to the sampling site (see the Results and discussion section for details). The errors bars show the standard deviation from the weekly average concentration.

^a Concentrations determined with cascade impactor.

* NPAH concentrations determined in winter with DA-80 sampler could be 3 to 4 times higher (see Albinet et al., submitted for publication (2006)-c for more details).

Strong seasonal variations of concentrations between winter and summer were observed. The higher PAH, OPAH and NPAH concentrations observed in winter result from additional emissions and more particularly residential heating in this season. It was also observed for both seasons that the average concentrations were two times higher in the Chamonix Valley (C1 and C2) than in the Maurienne valley despite very large heavy-duty international traffic

in this latter. Therefore, heavy-duty traffic does not appear to be the fundamental parameter governing PAH and PAH derivative concentrations in this area. The influences of other sources and dilution and dispersion processes seem to play a more dominant role. The larger ventilation in the wider Maurienne valley is probably one of the key factor decreasing concentrations through dispersion.

More in details, in the Chamonix valley, altitude site C3 could be assimilate as a “zero level” with an absence of PAH, OPAH and NPAH sources in the vicinity and levels of concentrations very low (close to the limits of quantification). High concentrations observed at sites C1 and C2 were directly in relation with the proximity of sources (traffic, wood heating...). In addition the formation of inversion layers in winter period could lead to the accumulation of pollutants. Sources of pollution are less important at site C4 explaining lower observed concentrations.

Lower PAH, OPAH and NPAH concentrations observed in the Maurienne valley show a lower variability between the sampling sites. The better dispersion of pollutants in this valley could induce a homogeneous distribution of the pollutants all along the valley.

3.3. Carcinogenic risk

Carcinogenic risk was estimated using toxic equivalent factors (TEFs) and was calculated as

$$\text{Carcinogenic risk} = \left[\sum_i [\text{PAH}]_i \text{TEF}_{\text{PAH}_i} + \sum_i [\text{NPAH}]_i \text{TEF}_{\text{NPAH}_i} \right] \text{UR}_{\text{B[a]P}}$$

where $[\text{PAH}]_i$ and $[\text{NPAH}]_i$ are the individual PAH and NPAH atmospheric concentrations in ng m^{-3} . $\text{TEF}_{\text{PAH}_i}$ and $\text{TEF}_{\text{NPAH}_i}$ are the individual PAH and NPAH toxic equivalent factors. TEFs data used were from INERIS for PAHs (Doornaert and Pichard, 2003) and from OEHHHA (OEHHHA, 2002 and 2005) for NPAHs (Table 3). No data were available for OPAHs. B[a]P is the reference compound for TEFs of PAHs and their derivatives. The value of its TEF is fixed at 1. $\text{UR}_{\text{B[a]P}}$ is the inhalation cancer unit risk factor of benzo[a]pyrene ($=1.1 \times 10^{-6} (\text{ng m}^{-3})^{-1}$) calculated from cancer potency factors (CPF_i) using the following relationship

$$\text{UR}_i = \frac{\text{CPF}_i \times 20 \text{ m}^3}{70 \text{ kg} \times \text{CV}}$$

where CPF_i is the inhalation cancer potency factor of the compound i {equal to $3.9 (\text{mg/kg-day})^{-1}$ for B[a]P}, 20 m^3 is the reference human inspiration rate per day, 70 kg is the reference human body weight and CV is the conversion factor from mg to ng ($=1 \times 10^6$) (OEHHHA, 2002 and 2005).

Table 3

PAH and NPAH toxic equivalent factors (TEFs)

Compounds	TEFs
<i>PAHs</i> ¹	
Benz[a]anthracene	0.1
Chrysene	0.01
Benzo[b]fluoranthene	0.1
Benzo[k]fluoranthene	0.1
Benzo[a]pyrene	1
Dibenz[a,h]anthracene	1
Benzo[g,h,i]perylene	0.01
Indeno[1,2,3,c,d]pyrene	0.1
Coronene	0.001
<i>NPAHs</i> ²	
1-Nitropyrene	0.1
4-Nitropyrene	0.1
6-Nitrochrysene	10
1,6-Dinitropyrene	10
1,8-Dinitropyrene	0.1

¹ data from Doornaert and Pichard (2003).² data from OECHA (2002 and 2005).

Results obtained for each sampling site are presented in Fig. 3. Because the gas phase of PAH and NPAH was not sampled at all sampling sites and in order to make a comparison between the sampling sites, only compounds present mainly in particulate phase were taken into account (9 PAHs and 5 NPAHs: see Table 3). NPAH concentrations determined with the DA-80 sampler in winter have been corrected (Albinet et al., submitted for publication (2006)-c).

As observed for concentrations, the carcinogenic risk was about two times higher in the Chamonix valley than in the Maurienne one with a risk quite homogenous in this latter valley. The average risk was about 5 to 35 times higher during the winter than during the summer except at the altitude site (C3) for which it was nearly constant. The risk attributed to the NPAHs could reach 20% of the total risk whereas only five compounds were taken into account and the level of concentrations of the NPAHs were 1 to 2 orders of magnitude lower than PAHs. Moreover, highest NPAH risk contributions were observed, for both winter and

summer campaigns, at the altitude and rural sites C3, C4 and M1 and at the suburban site of Modane in summer period (M3). The formation of secondary compounds such as NPAHs can thus increase significantly the carcinogenic risk at the sites far from pollution sources. Determination of atmospheric concentrations of PAH derivatives is thus very important for risk assessment. In addition, further investigations on NPAH and especially on OPAH toxicity are necessary because of the lack of available data.

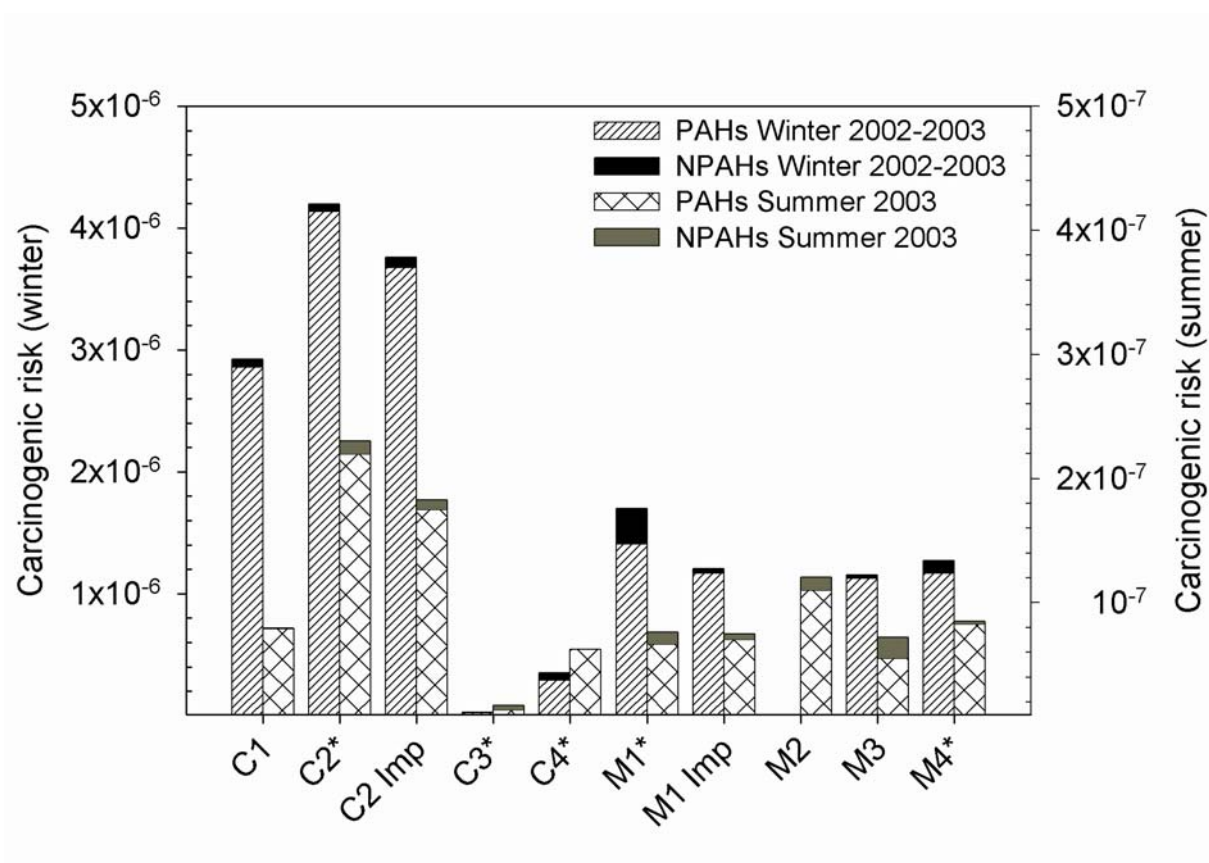


Fig. 3. Total carcinogenic risk calculated from atmospheric concentrations of 9 PAHs and 5 NPAHs mainly associated to the particulate phase.

* NPAH concentrations determined by DA-80 sampler in winter have been corrected by a factor of 3.6 (Albinet et al., submitted for publication (2006)-c).

3.4. *NPAHs gas phase formation vs. direct sources*

Source specific ratios of NPAHs were investigated in order to assess the relative importance of primary sources versus secondary atmospheric gas phase formation origin at the sampling sites in both winter and summer periods. The ratio of 2-nitrofluoranthene on 1-nitropyrene (2-NF/1-NP) is generally used to evaluate the relative contribution of both sources (Bamford and Baker, 2003, Ciccioli et al., 1989, Ciccioli et al., 1996, Feilberg and Nielsen, 2001, Marino et al., 2000, Zielinska et al., 1989a). 2-NF is only produced from gas phase reactions between fluoranthene and NO₂ initiated by OH during the day and initiated by NO₃ during the night (Arey et al., 1986, Atkinson et al., 1987). 1-NP is strictly from direct emissions (it has never been observed to result from any known gas phase reaction) (Arey, 1998, Nielson, 1984, Paputa-Peck et al., 1983). Assuming same removal rates and same photolysis rates (Fan et al., 1996, Feilberg and Nielsen, 2000, Kamens et al., 1994), a ratio of 2NF/1NP which is less than five shows the relative importance of primary emission sources whereas a ratio greater than five would highlight the importance of the gas phase formation of NPAHs (Ciccioli et al., 1996).

Fig. 4 presents the observed 2+3-NF/1-NP ratios at all the instrumented sites (altitude site C3 was excluded because of NPAH concentrations were close to the limits of quantification). It should be noted, that the separation of both isomers of nitrofluoranthene (2- and 3-nitrofluoranthene) could not be achieved on the column phase used in this study. Considering the relative low proportion of 3-nitrofluoranthene reported in previous studies [$< 1\%$ in (Bamford and Baker, 2003, Zielinska et al., 1989b) and $< 50\%$ in (Feilberg et al., 2001)] it seemed possible to us to use the 2+3-NF/1-NP ratio with care by fixing the upper limit about 10 instead of 5. Ratio values between these two boundaries could be subjected to discussion. As sampling duration with impactor sampler was 24 h therefore ratios were averaged.

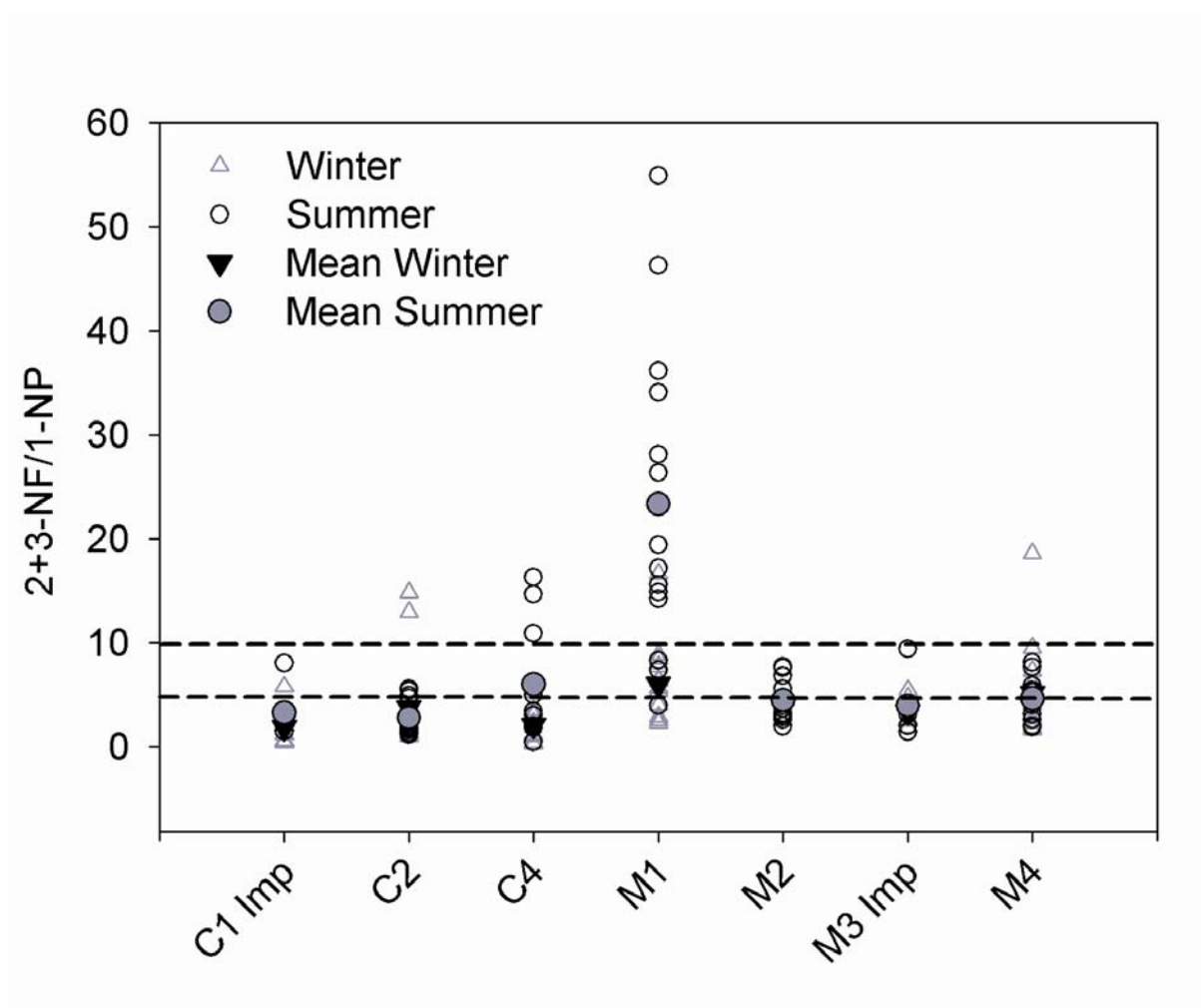


Fig. 4. 2+3-Nitrofluoranthene/1-nitropyrene ratios (2+3-NF/1-NP) for air samples collected in the Chamonix and Maurienne valleys during winter 2002-2003 and summer 2003 sampling campaigns (Imp: cascade impactor sampler). Gray triangles and rounds represent the average ratios.

In both winter and summer period, the urban and sub-urban sites were clearly influenced by primary NPAH sources. The formation of NPAHs by gas phase reaction was evident in summer period and notably at the rural sites C4 and M1. Formation of 2-nitrofluoranthene depends on the concentrations of the reactants: fluoranthene, NO_2 , NO_3 and OH. Due to warmer temperatures and higher solar intensity in summer, concentrations of the nitrating species were elevated, increasing the reactions leading to the formation of 2-

nitrofluoranthene. Higher mean ratios were observed at the rural sites C4 and M1. As the air mass is transported away from the original sources, the time spent in the atmosphere increases and the probability that the atmospheric reaction producing 2-nitrofluoranthene occurs also increases, as suggested by the higher concentration ratios at these two rural sites (Ciccioli et al., 1996).

Secondary NPAH formation could also be important at sampling sites close to pollution sources under specific conditions. In winter period, for the same day-time characterized by snowfalls, ratio values observed at sites C1 and C2 were above 5 and 10, respectively. Lower photolysis during the day-time of precipitation allows to the secondary compounds formed in gaseous phase to have a greater lifetime allowing their adsorption to ambient particles. Once linked to the particles, NPAHs were protected against photolysis (Atkinson and Arey, 1994) increasing the 2+3-NF/1-NP ratio values.

It could be noted, that NPAH gas phase formation was not a major source of these compounds at the rural site M4 very distant from the pollution sources. The evidence of secondary NPAH formation at this site was only observed for singular conditions in winter period. Fig. 5 shows the weekly variations of Σ PAHp, Σ OPAHp and Σ NPAHp at site M4 during the winter 2002-2003 sampling campaign. During this sampling week, three successive meteorological events were encountered: snowfalls, anticyclonic period, following by a new strong snowfall period. During anticyclonic period, the total PAH, OPAH and NPAH concentrations increased, probably due to an accumulation process. Then, the strong snowfalls induced a decrease of the pollutant concentrations by wet deposition. This hypothesis is in good agreement with the evolution of the amounts of the others pollutants followed (NO_x , PM_{10}) during the same period at the same site. NPAH gas phase formation was evident (2+3-NF/1-NP ratios >10) when accumulation of primary pollutants was

maximal (01/27 night) and once again, when photolysis was poor (snowfalls) and sufficient NO_2 concentrations (01/28 day) were observed

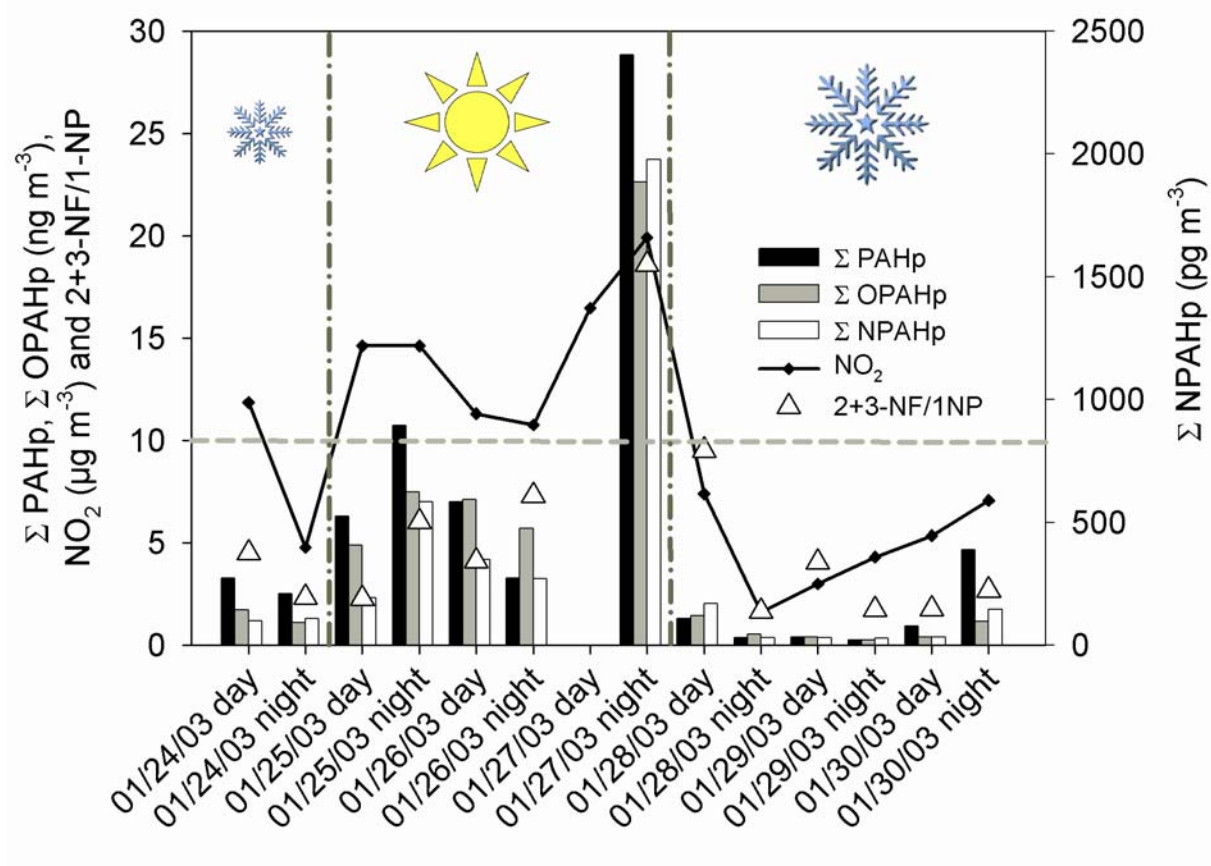


Fig. 5. Weekly variations of the 2+3-nitrofluoranthene/1-nitropyrene ratio (2+3-NF/1-NP), Σ PAHs, Σ OPAHs, Σ NPAHs and NO_2 concentrations at the rural site of Sollières (M4) during the winter 2002-2003 sampling campaign (see the Results and discussion section for details).

3.5. *Contribution of NPAHs from gas phase OH and NO₃ reactions*

The 2-NF/2-NP ratio (2-nitrofluoranthene/2-nitropyrene) is usually used to evaluate the occurrence and the importance of the gas phase production of NPAHs from OH and/or NO₃ initiated formation pathways (Arey et al., 1989, Atkinson and Arey, 1994, Zielinska et al., 1989a). 2-nitrofluoranthene is the major NPAH produced from the gas phase reaction of fluoranthene with OH (Arey et al., 1986) and the only nitrofluoranthene formed from the NO₃ initiated reaction (Zielinska et al., 1986). 2-nitropyrene is the only nitropyrene formed from the reaction with OH but is not formed from the gas phase reaction of pyrene with NO₃ (Arey et al., 1986, Atkinson et al., 1990, Zielinska et al., 1986). Ratio 2-NF/N-NP close to 10 indicates day-time OH reactions, and ratio > 100 suggests night-time NO₃ formation pathways to be the major ones.

At all sampling sites, the 2+3-NF/2-NP ratios were consistent with the day-time OH initiated reaction as the dominant gas phase formation pathway compared to the NO₃ reaction (Fig. 6). Higher 2+3-NF/2-NP ratios in summer compared to winter suggested a sufficient concentration of the NO₃ radical available for gas phase reactions with PAHs could take place. The presence of NO₃ radicals in the atmosphere depends on the ambient temperature and O₃ and NO₂ concentrations. Therefore, the concentration of the NO₃ radical is highly variable and the gas phase formation of NPAHs by the NO₃ initiated reaction may be important under certain atmospheric conditions. Then, in summer period, due to more favourable meteorological conditions (sunshine and heat), 2+3-NF/2-NP ratios were higher in the Maurienne valley than the Chamonix valley and ranged between 1-65 and 1-12, respectively.

The 2+3-NF/2-NP ratios on rural sites were higher than ratios measured on sub-urban and traffic sites more impacted by vehicles. The concentration of NO₃ at these latter sites could

have been affected by the amount of fresh NO emitted from vehicular emissions. At night the NO₃ radicals may have been depleted by reactions with fresh NO emissions, reducing the rate of production of NPAHs from the NO₃ radical initiated gas phase reactions.

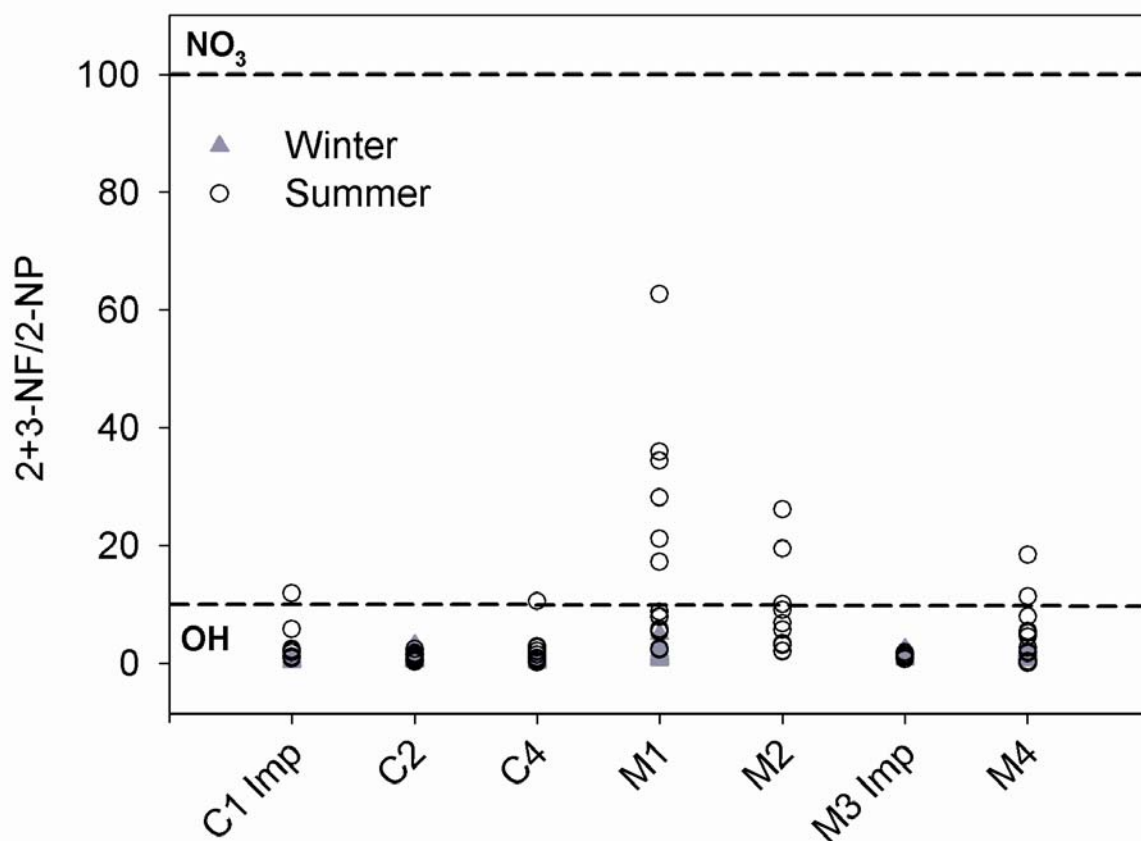


Fig. 6. 2+3-Nitrofluoranthene/2-nitropyrene ratios (2+3-NF/2-NP) for air samples collected in the Chamonix and Maurienne valleys during winter 2002-2003 and summer 2003 sampling campaigns (Imp: cascade impactor sampler).

3.6. PAHs, OPAHs and NPAHs gas/particle partitioning

The fraction of PAHs, OPAHs and NPAHs associated with the particle phase was strongly dependent on the molecular weight (MW) and the ambient conditions (Fig.7). The lightest compounds ($MW < 202 \text{ g mol}^{-1}$) were detected mainly in the gas phase ($>50\%$) whereas more than 90% of the compounds with a number of aromatic cycles ≥ 4 were detected in the particle phase for all samples and seasons.

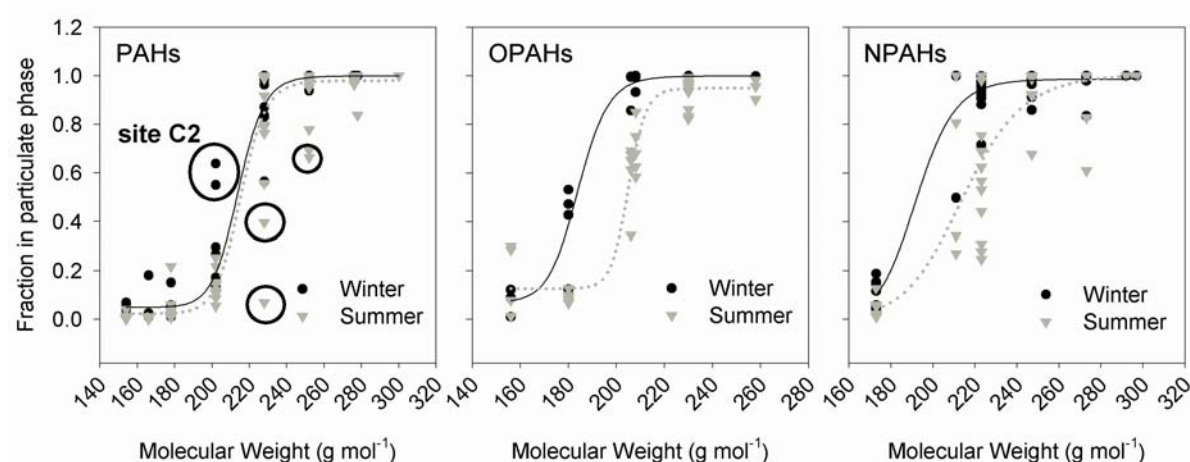


Fig. 7. PAH, OPAH and NPAH particulate fractions according to their molecular weight for the winter 2002-2003 and summer 2003 sampling campaign (all sampling sites taking into account).

Excluding site C2, PAH gas/particle partitioning was similar in both winter and summer seasons. The difference of gas/particle partitioning at the traffic site C2 can be related to the proximity of PAH emission sources ($<10 \text{ m}$ from the N205). Due to lower ambient temperature in winter period, OPAHs and NPAHs were associated to a larger degree with particulate phase. In summer period, a wide gas/particle partitioning was observed for intermediate OPAH and NPAH molecular weights ($206 < MW < 223 \text{ g mol}^{-1}$). Of these compounds, only the 9-phenanthrenecarboxaldehyde and 3-nitrophenanthrene gas/particle

partitioning was correlated to the ambient temperature (Fig. 8). Primary and secondary sources of these compounds could also explain such gas/particle partitioning disparities. A previous study showed the double origin of the 9,10-anthraquinone ($\text{MW}=208 \text{ g mol}^{-1}$): primary diesel emission and gas phase formation (anthracene ozonation) (Albinet et al., submitted for publication (2006)-a). At both sites, M1 and M2, showing some evidences of formation of secondary compounds by gas phase reaction (see section 3.4), its higher association to the gaseous phase than at the other sampling sites (Table 2) could be linked to its secondary origin. Equally, at both sites C3 and M1, 9-nitroanthracene and 9-nitrophenanthrene ($\text{MW}=223 \text{ g mol}^{-1}$) were mainly present in gaseous phase suggesting their formation by gas phase reaction whereas they were associated to the particulate phase on the other sampling sites (Table 2). Moreover, in winter period these two NPAHs were associated to a larger degree with the gas phase at site M1. Then, OPAH and NPAH gas/particle partitioning can bring information on their primary or secondary origin.

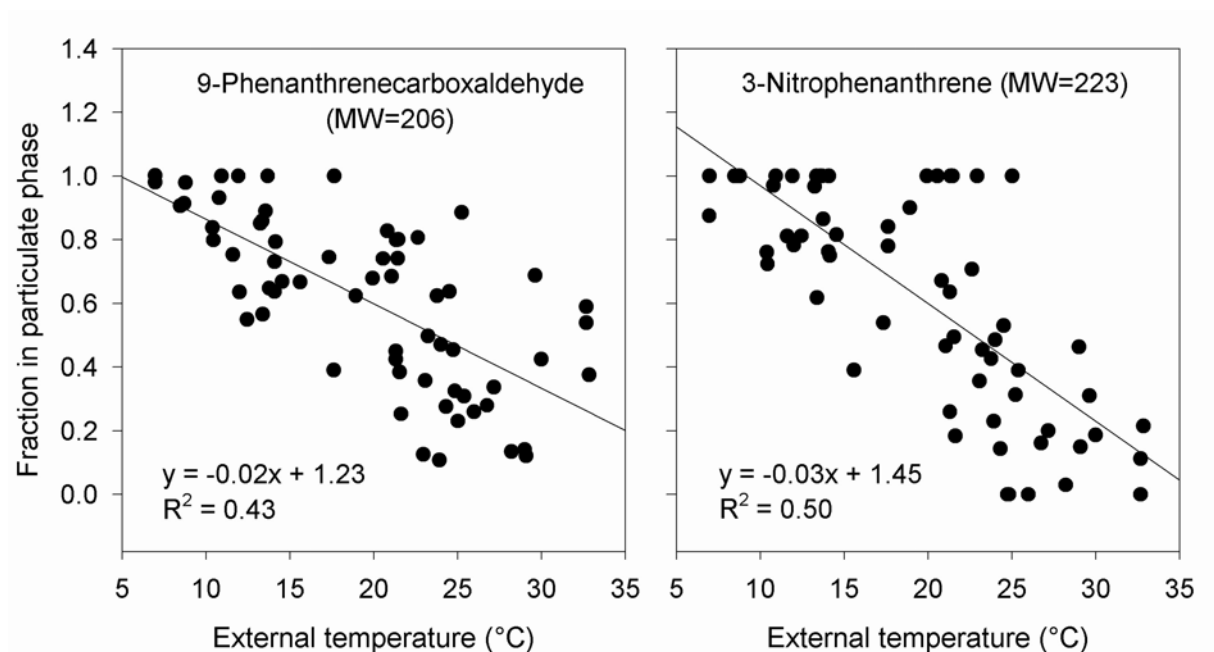


Fig. 8. Fraction of 9-phenanthrenecarboxaldehyde and 3-nitrophenanthrene in particulate phase according to the external ambient temperature (summer period and all sites taking into account).

4. Conclusion

As part of the POVA research program, two intensive field campaigns were performed in the Chamonix and the Maurienne valleys during the winter 2002-2003 and summer 2003. Various types of sites were instrumented for the measurement of PAHs and their derivatives.

During both summer and winter campaigns, OPAH concentration levels were of the same order of magnitude as PAHs while NPAH concentrations were one to two orders of magnitude lower. Due to a more important accumulation process in the Chamonix valley and to the importance of the geomorphology of the valleys in the dispersion of pollutants, total particulate PAH, OPAH and NPAH concentrations were higher in the Chamonix valley than in the Maurienne valley. Despite their lower atmospheric concentrations, carcinogenic risk attributed to the NPAHs could reach 20% of the total risk. The formation of secondary

compounds such as NPAHs increases significantly the carcinogenic risk at the sites far from pollution sources and is important to be taken into account for risk assessment.

Gas phase reactions and primary emission sources of NPAHs were evaluated using source specific concentration ratios of 2-nitrofluoranthene and 1-nitropyrene (2+3-NF/1-NP). Particularly at the rural sites, the mean ratios of 2+3-NF/1-NP were higher in summer than in winter period, indicating the gas phase formation reactions of 2-nitrofluoranthene were hindered in winter, and that the relative contribution of 1-nitropyrene from primary sources increased during this season. Nevertheless, in winter, under specific conditions, evidence of secondary NPAH formation was observed at sub-urban and traffic sites (snowfalls) and rural site (pollutant accumulation and snowfalls).

The relative importance of the gas phase day-time OH initiated reaction and the gas phase night-time NO₃ initiated reaction that produce NPAHs was evaluated using concentration ratios of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene (2-NF/2-NP). For all sampling sites, the day-time OH initiated reaction was the dominant gas phase formation pathway over the NO₃ initiated reaction. Due to more favourable meteorological conditions (sunshine and heat), 2+3-NF/2-NP ratios were higher in the Maurienne valley than the Chamonix valley.

The fraction of PAHs, OPAHs and NPAHs associated with the particle phase was strongly dependent on their vapour pressure and on the ambient conditions. Sources of these compounds take a part in their gas/particle partitioning. Furthermore, OPAH and NPAH gas/particle partitioning can bring information on their primary or secondary origin.

Acknowledgements

The authors wish to thank the French Ministry of Ecology and Sustainable Development (MEDD) and the ADEME agency for financial support. A. Albinet and E. Leoz-Garziandia wish to thank Karine Moirez and Nadine Guillaumet for PAH analyses, Amandine Fievet and Maxime Rouez for PAH samplings and finally all the POVA team.

References

- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E., 2006. Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation. *Journal of Chromatography A* 1121, 106-113.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Besombes, J.-L., Marchand, N. and Jaffrezo, J. L., in preparation. Influence of road traffic on polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations and profiles in two French alpine valleys. *Atmospheric Environment*.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E., submitted for publication (2006)-a. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Nitrated PAHs and Oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France). Part 1: concentrations and sources. *Environmental Science & Technology*.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E., submitted for publication (2006)-b. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Nitrated PAHs and Oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France). Part 2: aerosol size distribution. *Environmental Science & Technology*.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E., submitted for publication (2006)-c. Sampling cares for the measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in ambient air. *Atmospheric Environment*.

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

Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R., Winer, A. M., Ramdhal, T. and Pitts Jr, J. N., 1986. The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x. *Atmospheric Environment* 20, 2239-2345.

Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R. and Aschmann, S. M., 1989. Nitroarene products from the gas-phase reactions of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radical and N₂O₅. *International Journal of Chemical Kinetics* 21, 775-799.

Arey, J., 1998. Atmospheric reactions of PAHs including formation of nitroarenes. In "The handbook of environmental chemistry, PAHs and related compounds", Springer-Verlag, Ed. Berlin, Vol. 3, 347-385.

Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B., Pitts Jr, J. N. and Winer, A. M., 1987. Evidence for the transformation of polycyclic organic matter in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 21, 2261-2264.

Atkinson, R., Aschmann, S. M., Arey, J. and Carter, P. L., 1989. Formation of ring-retaining products from the OH radical-initiated reactions of benzene and toluene. *International Journal of Chemical Kinetics* 21, 801-827.

Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B. and Aschmann, S. M., 1990. Kinetics and nitro-products of gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene, fluoranthene and pyrene. *International Journal of Chemical Kinetics* 22, 999-1014.

Atkinson, R. and Arey, J., 1994. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environmental Health Perspectives* 102, 117-126.

Bamford, H. A. and Baker, J. E., 2003. Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region. *Atmospheric Environment* 37, 2077-2091.

Barbas, J. T., Sigman, M. E. and Dabestani, R., 1996. Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel. *Environmental Science and Technology* 30, 1776-1780.

Bayona, J. M., Casellas, M., Fernandez, P., Solanas, A. M. and Albaiges, J., 1994. Sources and seasonal variability of mutagenic agents in the Barcelona city aerosol. *Chemosphere* 29, 441-450.

Brulfert, G., Chemel, C., Chaxel, E. and Chollet, J.-P., 2005. Modelling photochemistry in alpine valleys. *Atmospheric Chemistry and Physics*.

Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Draisci, R. and Liberti, A., 1989. Evaluation of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in anthropogenic emission and air samples. *Aerosol Science and Technology* 10, 296-310.

Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Zacchei, P. and De Castro Vasconcellos, P., 1995. The ubiquitous occurrence of nitro-PAH of photochemical origin in airborne particles. *Annali Di Chimica* 85, 455-469.

Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Massimiliano, F., Zacchei, P., Miguel, A. H. and Vasconcellos, P. C., 1996. Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere. *Journal of Geophysical Research* 101, 19567-19581.

Dimashki, M., Harrad, S. and Harrison, R. M., 2000. Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. *Atmospheric Environment* 34, 2459-2469.

Doornaert, B. and Pichard, A., 2003. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes : approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique-FET) et approche par mélanges. Évaluation de la relation dose-réponse pour des effets non cancérigènes : Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR). INERIS: available at http://www.ineris.fr/index.php?module=cms&action=getContent&id_heading_object=1008 (french language).

Durant, J. L., Busby Jr, W. F., Lafleur, A. L., Penman, B. W. and Crespi, C. L., 1996. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutation Research-Genetic Toxicology* 371, 123-157.

Durant, J. L., Lafleur, A. L., Plummer, E. F., Taghizadeh, K., Busby, W. F. and Thilly, W. G., 1998. Human lymphoblast mutagens in urban airborne particles. *Environmental Science & Technology* 32, 1894-1906.

Environmental Health Criteria (EHC) 229, 2003. Selected nitro- and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons. WHO Library: http://whqlibdoc.who.int/ehc/WHO_EHC_229.pdf.

Fan, Z., Kamens, R. M., Hu, J., Zhang, J. and McDow, S., 1996. Photostability of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons on combustion soot particles in sunlight. *Environmental Science & Technology* 30, 1358–1364.

Feilberg, A. and Nielsen, T., 2000. Effect of aerosol chemical composition on the photodegradation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 34, 789-797.

Feilberg, A., Poulsen, M. W., Nielsen, T. and Henrik Skov, 2001. Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark. *Atmospheric Environment* 35, 353-366.

Feilberg, A. and Nielsen, T., 2001. Photodegradation of nitro-PAHs in viscous organic media used as models of organic aerosols. *Environmental Science and Technology* 35, 108-113.

Fraser, M. P., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. and Rasmussen, R. A., 1998. Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 5. C6-C22 Nonpolar and Semipolar Aromatic Compounds. *Environmental Science & Technology* 32, 1760-1770.

Hannigan, M. P., Cass, G. R., Penman, B. W., Crespi, C. L., Lafleur, A. L., Busby Jr, W. F., Thilly, W. G. and Simoneit, B. R. T., 1998. Bioassay-Directed Chemical Analysis of Los Angeles Airborne Particulate Matter Using a Human Cell Mutagenicity Assay. *Environmental Science & Technology* 32, 3502-3514.

Hawthorne, S. B., Miller, D. J., Langenfeld, J. J. and Krieger, M. S., 1992. PM₁₀ high-volume collection and quantification of semi- and nonvolatile phenols, methoxylated phenols, alkanes, and polycyclic aromatic hydrocarbons from winter urban air and their relationship to wood smoke emissions. *Environmental Science and Technology* 26, 2251-2262.

Helmig, D. and Harger, W. P., 1994. OH radical-initiated gas-phase reaction products of phenanthrene. *The Science of the Total Environment* 148, 11-21.

IARC, 1987. Overall evaluations of carcinogenicity an updating of IARC monographs. Lyon, Vol. 1-42 (suppl 7).

Kamens, R. M., Zhi-Hua, F., Yao, Y., Chen, D., Chen, S. and Vartiainen, M., 1994. A methodology for modeling the formation and decay of nitro-PAH in the atmosphere. *Chemosphere* 28, 1623–1632.

König, J., Balfanz, E., Funcke, W. and Romanowski, T., 1983. Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter by capillary gas chromatography and gas chromatography / mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 55, 599-603.

Leoz-Garziandia, E., Tatry, V. and Carlier, P., 2000. Sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and oxygenated PAH in diesel exhaust and ambient air. *Polycyclic Aromatic Compounds* 20, 245-258.

Lewtas, J., Nishioka, M. and Peterson, B., 1990. Bioassay directed fractionation of the organic extract of SRM 1649 urban air particulate and ambient matter. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 39, 245-256.

Ligocki, M. P. and Pankow, J. F., 1989. Measurement of gas/particle distributions of atmospheric organic compounds. *Environmental Science and Technology* 23, 75-83.

Maria del Rosario Sienra, M., 2006. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter. *Atmospheric Environment* 40, 2374-2384.

Marino, F., Cecinato, A. and Siskos, P. A., 2000. Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens. *Chemosphere* 40, 533-537.

Nielson, T., 1984. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward nitrating species. *Environmental Science & Technology* 18, 157-163.

OEHHA, 2002 and 2005. Air toxics hot spots program risk assessment guidelines. Part II: technical support document for describing available cancer potency factors. Office of Environmental Health Hazard Assessment: available at http://www.oehha.ca.gov/air/hot_spots/pdf/TSDNov2002.pdf (p109) and http://www.oehha.ca.gov/air/hot_spots/pdf/May2005Hotspots.pdf (p8 and A-1).

Paputa-Peck, M., Marano, R. S., Schuetzle, D., Riley, T. L., Hampton, C. V., Prater, T. J., Skewes, L. M., Jensen, P. H., Ruehle, L. C., Bosch, L. C. and Duncan, W. P., 1983. Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate extracts by capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection. *Analytical Chemistry* 55, 1946-1954.

Pedersen, D. U., Durant, J. L., Penman, B. W., Crespi, C. L., Hemond, H. F., Lafleur, A. L. and Cass, G. R., 2004. Human-cell mutagens in respirable airborne particles in the northeastern United States. 1. Mutagenicity of fractionated samples. *Environmental Science & Technology* 38, 682-689.

Pedersen, D. U., Durant, J. L., Taghizadeh, K., Hemond, H. F., Lafleur, A. L. and Cass, G. R., 2005. Human cell mutagens in respirable airborne particles from the Northeastern United States. 2. Quantification of mutagens and other organic compounds. *Environmental Science & Technology* 39, 9547-9560.

Perraudin, E., Budzinski, H. and Villenave, E., submitted for publication (2006). Identification and quantification of primary ozonation products of particulate phenanthrene and anthracene. *Atmospheric Environment*.

Sasaki, J., Aschmann, S. M., Kwok, E. S. C., Atkinson, R. and Arey, J., 1997. Products of the Gas-Phase OH and NO₃ Radical-Initiated Reactions of Naphthalene. *Environmental Science & Technology* 31, 3173-3179.

Schuetzle, D., 1983. Sampling of vehicle emissions for chemical analysis and biological testing. *Environmental Health Perspectives* 47, 65-80.

Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E. G., Kavouras, I. G., Koutrakis, P., Oyola, P. and von Baer, D., 2002. The composition and sources of PM_{2.5} organic aerosol in two urban areas of Chile. *Atmospheric Environment* 36, 3851-3863.

Wilson, N. K., McCurdy, T. R. and Chuang, J. C., 1995. Concentrations and phase distributions of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Atmospheric Environment* 29, 2575-2584.

Yassaa, N., Meklati, B. Y., Cecinato, A. and Marino, F., 2001. Organic aerosols in urban and waste landfill of Algiers metropolitan area: Occurrence and sources. *Environmental Science & Technology* 35, 306-311.

Zielinska, B., Arey, J., Atkinson, R., Ramdahl, T., Winer, A. M. and Pitts Jr, J. N., 1986. Reaction of dinitrogen pentoxide with fluoranthene. *Journal of American Chemical Society* 108, 4126-4132.

Zielinska, B., Arey, J., Atkinson, R. and McElroy, P. A., 1989a. Formation of methylnitronaphthalenes from the gas-phase reactions of 1- and 2-methylnaphthalene with OH radicals and N₂O₅ and their occurrence in ambient air. *Environmental Science & Technology* 23, 723-729.

Zielinska, B., Arey, J., Atkinson, R. and Wiener, A. M., 1989b. The nitroarenes of molecular weight 247 in ambient particulate samples collected in southern California. *Atmospheric Environment* 23, 223-229.

Hydrocarbures aromatiques polycycliques nitrés et oxygénés dans l'air ambiant de deux vallées alpines françaises. Partie 2 : distribution selon la taille des particules

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

Soumis à Atmospheric Environment

Résumé

Au sein du programme de recherche POLLution des Vallées Alpines (POVA), une collecte d'échantillons a été réalisée dans deux vallées alpines Françaises en hiver et en été, afin de déterminer la distribution en taille des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et de leurs dérivés. Les distributions en taille des concentrations en HAP, HAP oxygénés (OHAP) et HAP nitrés (NHAP) varient largement entre les deux saisons et entre les sites trafic, urbain et rural. Le lent transfert de masse des composés organiques de la fraction fine vers la fraction large des particules par volatilisation et condensation sur les particules préexistantes au cours du processus de vieillissement de l'aérosol explique la distribution en taille décalée vers les plus grosses particules observée sur le site rural. En hiver, sur tous les sites de prélèvements, les distributions en taille des HAP, OHAP et NHAP sont unimodales et centrées à environ 0,845 μm . En été, des distributions similaires sont observées pour toutes les catégories de composés dans la vallée de Chamonix. Dans la vallée de la Maurienne, seuls les NHAP ont une distribution en taille unimodale avec un mode décalé à $D_p=2,75 \mu\text{m}$. Pour la majorité des sites, les fractions supermicroniques des HAP, OHAP et NHAP sont significativement plus importantes en été qu'en hiver suggérant l'existence d'un second mode dans la fraction de taille des particules supermicroniques. La formation de ce mode supermicronique en été a aussi été observée pour le carbone élémentaire et organique au cours des mêmes campagnes de prélèvements. En hiver, l'aérosol est pollué localement et caractérisé par des particules fines alors qu'en été, l'aérosol est plus vieux et plus mélangé avec des possibilités d'adsorption de composés organiques gazeux à la surface des particules préexistantes. En été, les NHAP sont plus fortement associés aux particules supermicroniques que les autres catégories de composés. Néanmoins, ni la possible origine secondaire, ni la différence de pression de vapeur saturante de ces composés ne permettent d'expliquer les différences constatées entre les classes de composés. Seule une différence d'affinité chimique pourrait

expliquer les résultats obtenus mais cette hypothèse nécessite de nouvelles investigations afin d'être comprise.

Nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys. Part 2: particle size distribution

A. Albinet^{a*}, E. Leoz-Garziandia^{a*}, H. Budzinski^b, E. Villenave^c, J.-L. Jaffrezo^d

^a *Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), Parc technologique Alata BP2, 60550 Verneuil en Halatte, France*

^b *Laboratoire de Physico-& Toxico Chimie des systèmes naturels (LPTC), UMR 5472 CNRS, Université Bordeaux 1, 33405 Talence, France*

^c *Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM), UMR 5803 CNRS, Université Bordeaux 1, 33405 Talence, France*

^d *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE), UMR 5183 CNRS, Université Grenoble 1, 38402 Saint Martin d'Hères, France*

* Corresponding authors. Fax : +33 3 44 55 63 02

E-mail addresses: alexandre.albinet@gmail.com (A. Albinet), eva.leoz@ineris.fr (E. Leoz-Garziandia).

Submitted to Atmospheric Environment

Abstract

Collection of samples was conducted for the determination of the size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and PAH derivatives during the intensive sampling campaigns of the POVA (Pollution des Vallées Alpines) research program, in two French alpine valleys, in winter and summer. The size distributions of PAHs, oxygenated PAHs (OPAHs) and nitrated PAHs (NPAHs) present large variations between both seasons, and between traffic, suburban and rural sites. Slow mass transfer of organic compounds from fine to larger particles by volatilization and condensation on pre-existing particles during aerosol aging explains the size distribution shifted to larger particles observed at the rural site. At all the samplings sites, PAH, OPAH and NPAH particle size distributions are unimodal and centred at about 0.845 μm during the winter. In summer, similar size distributions are observed for all categories of compounds in the Chamonix valley. In the Maurienne valley, only NPAHs have a shifted unimodal size distribution with a mode at $D_p=2.75 \mu\text{m}$. PAH, OPAH and NPAH super micrometer fractions are significantly larger in summer than in winter for the majority of the sampling sites suggesting the existence of a second mode in the super micrometer particle size range for this season. Evidence of formation of this super micrometer mode in summer was also observed for elemental and organic carbon during the same sampling campaigns. Aerosol is locally polluted and characterised by fine particles in winter whereas in summer, aerosol is more mixed and older with possibilities of adsorption of gaseous organic compounds at the surface of the pre-existing particles. In summer, NPAHs are associated to a greater degree with the super micrometer fraction of the aerosol than the other categories of compounds. Neither their possible secondary origin nor a difference of vapour pressure could explain such differences. Only a difference of chemical affinity could explain it but this hypothesis needs further investigations to be understood.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons; Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons; Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons; Size distribution; Atmospheric pollution

1. Introduction and objectives

Even though they seem more toxic than their parent compounds, few studies have focused on the size distribution of the polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) oxidation products namely oxygenated PAHs (OPAHs) and nitrated PAHs (NPAHs). PAHs are emitted directly from combustion whereas NPAHs and OPAHs are both primary emitted and formed in the atmosphere, by gas and heterogeneous phase reactions of PAHs induced by atmospheric oxidants (OH, NO₃, O₃) (Arey et al., 1986, Atkinson et al., 1989, Atkinson et al., 1990, Barbas et al., 1996, Environmental Health Criteria (EHC) 229, 2003, Helmig and Harger, 1994, Perraudin et al., submitted for publication (2006), Sasaki et al., 1997). PAH derivatives (NPAHs and OPAHs) have been recognised as direct-acting mutagens and carcinogens which makes them more toxic than their parent PAHs which require an enzymatic activation to demonstrate their toxic properties (Durant et al., 1996, Durant et al., 1998, Hannigan et al., 1998, Lewtas et al., 1990, Pedersen et al., 2004, Pedersen et al., 2005, Schuetzle, 1983). Particle size distributions of these mutagenic compounds are very important when assessing the influence on human health, because the particle size controls deposition behaviour of particulate matter in the respiratory organs. Coarse particles mainly deposit in the anterior nasal region and the main extrathoracic region. In contrast fine particles easily reach the pulmonary alveoli.

During the last thirty years, measurements of the particle size distribution of PAHs have been performed in various locations such as Anvers (Belgium) (Van Vaeck and Van Cauwenberghe, 1978, Van Vaeck et al., 1979), Los Angeles, Claremont, Boston (USA)

(Allen et al., 1996, Miguel et al., 2004, Venkataraman and Friedlander, 1994), Barcelona (Spain) (Aceves and Grimalt, 1993), Guangzhou (China) (Bi et al., 2005). In these studies, PAHs were found predominantly associated with fine aerosols ($D_p < 2.0 \mu\text{m}$) and a similar partitioning was observed for PAHs with the same molecular weight (Van Vaeck and Van Cauwenberghe, 1978, Venkataraman and Friedlander, 1994). In urban atmosphere, PAHs with low molecular weights ($\text{MW} < 202 \text{ g mol}^{-1}$) showed a bimodal distribution between the fine ($D_p < 2 \mu\text{m}$) and the coarse aerosol ($D_p > 2 \mu\text{m}$) whereas, PAHs with molecular weights greater than 228 g mol^{-1} were associated primarily with the fine aerosol fraction (Allen et al., 1996). In warmer periods (Miguel et al., 2004, Van Vaeck and Van Cauwenberghe, 1978, Venkataraman and Friedlander, 1994) and at sites far from emission sources (Bi et al., 2005, Van Vaeck et al., 1979), PAHs were found to partition to larger aerosols.

By contrast, little data are available on the size distribution of NPAHs and OPAHs. To our knowledge, NPAH size distributions were only reported in four studies and concerned a limited number of compounds such as 1-nitropyrene, 2-nitropyrene, 2-nitrofluoranthene and dinitropyrene isomers (Cecinato et al., 1999, Hayakawa et al., 1995, Jinhui and Lee, 2000, Kawanaka et al., 2004). OPAH size distributions were only studied by Allen et al. (Allen et al., 1997) and by Schnelle-Kreis et al. (Schnelle-Kreis et al., 2001).

The research program POVA (Pollution des Vallées Alpines) was launched in 2000 to focus on atmospheric chemistry in the two transit corridors between France and Italy: the Chamonix and Maurienne valleys. This study was timed to take advantage of a unique opportunity: the “Tunnel du Mont Blanc” (TMB) in the Chamonix valley was closed for nearly 3 years after a large accident in March 1999. During this time period, most of the heavy-duty traffic in the area was re-routed through the “Tunnel du Fréjus”, in the Maurienne valley. The general goal of the POVA research program was to compare the air quality and to model atmospheric emissions and transport in these two valleys before and after the re-opening of the TMB to

heavy-duty traffic. The program included several intensive field campaigns, a long-term campaign, and 3-D modelling of atmospheric dynamics and chemistry (Brulfert et al., 2005).

In this paper, we are presenting results of PAH, OPAH and NPAH measurements conducted with high volume cascade impactor during two intensive field campaigns of the POVA research program performed in winter 2002-2003 and summer 2003, at two sites in each valley. The purpose of this study is to present a discussion on the changes of the size distributions of the PAHs and their derivatives according to the type of sampling site (rural, suburban and traffic) and the season (winter or summer).

2. Experimental sections

2.1. Sampling sites

Two sites (C1 and C2) were located in the Chamonix valley (Fig. 1). This valley is 23 km in length, closed at its lower end by a narrow gorge (the Cluses pass) and at the upper end by the Col des Montets [1464 meters above sea level (m.a.s.l.)] leading to Switzerland. The valley is rather narrow (1 to 2 km on average at the bottom). The elevation of the valley floor is approximately 1000 m.a.s.l. on average, and is surrounded by tall mountains culminating with the summit of Mont Blanc (4807 m.a.s.l.). There are no industrial emissions or waste incinerators in the valley, and the main anthropogenic sources of emissions are vehicular traffic, residential heating (typically fuel or wood-burning stoves), and some agricultural activity. The permanent population of about 12 000 inhabitants is increased by tourism, which brings many times this number (on average 100 000 person day⁻¹ in summer, and about 5 million overnight stays per year), mainly for short-term visits. There is only one road supporting all the traffic into and out of the valley, but many secondary roads spread over the

valley floor and the lower slopes. During the closing of the TMB leading to Italy, the traffic at the entrance of the valley (14 400 vehicles day⁻¹ on average) consisted mainly of cars (91% of the total, 50% of which were powered by diesel), along with a small number of local trucks (5%) and tourist buses (1%). After the reopening of the TMB, traffic number and composition was quite similar (about 18 100 veh day⁻¹ between February and August 2003). The first sampling site “Le Clos de l’Ours” (C1) was located in a residential area of the Chamonix town (45.9143 N; 6.86019 E; 1034 m.a.s.l.), in an open grassy area about 50 meters from a secondary street. It can therefore be considered as suburban site. The second sampling site “Les Bossons” (C2) (45.9067 N; 6.84505 E; 1042 m.a.s.l.) was close (<10 m) to the national road 205 (N205) with a large volume of traffic (>10 000 vehicles day⁻¹) and can be classified as a traffic site.

The two others sites (M1 and M3) located in the Maurienne valley. This valley is much longer (about 80 km in length) and wider (about 3-5 km on average at the valley floor) than the Chamonix Valley. The surrounding mountains are lower, peaking at 3852 m.a.s.l. with La Grande Casse. The elevation at the mouth of the valley is 330 m.a.s.l. and increases to 2081 m.a.s.l. at the end of the valley (the Col du Mont Cenis, leading to Italy). The topography of the Maurienne valley is more complex than the one of Chamonix, and includes many tributary valleys and several narrow gorges and sharp bends. The 30 km of the lower valley up to the town of Saint Jean de Maurienne supports several heavy industries, including steel transformation and aluminium and phosphorus production. Other anthropogenic emissions are linked to traffic. Most of the traffic (95% of the trucks and 55% of the cars) is found on the 50 km of the highway leading from the valley entrance up to the town of Modane, the location of the entrance of the “Tunnel du Fréjus” leading to Italy. The traffic through the valley during the closure of the TMB averaged about 11 500 vehicles day⁻¹ at Saint Jean de Maurienne, with 38% consisting of heavy-duty diesel trucks. The total population of the valley is

represented by about 45 000 inhabitants, most of whom are concentrated in the lower 40 km. Tourism is not as important as in Chamonix, but it results in about 4.2 million overnight stays per year on average, mostly during the winter season and in the upper part of the valley, where several ski resorts are located. The first sampling site was located at the entrance of the valley on an open grassy area in the small hamlet of Tigny (M1) (45.4303 N; 6.28550 E; 441 m.a.s.l.) and can be considered as a rural site. The second sampling site was located in the city of Modane (M3) (45.2036 N; 6.6720 E; 1094 m.a.s.l.) and can be classified as a suburban site.

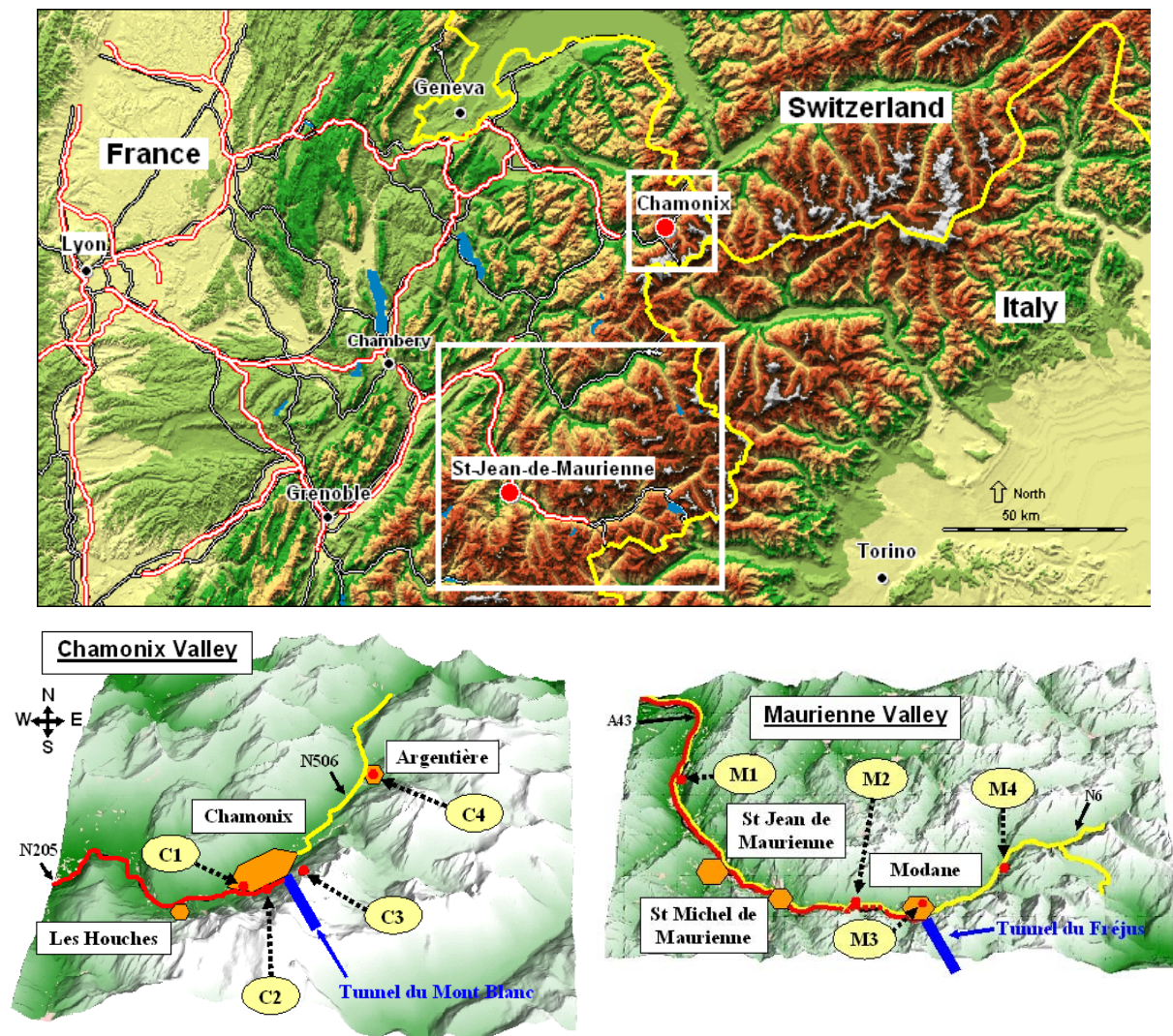


Fig. 1. Map of the Alpine area of the POVA research program and location of the sampling sites in the Chamonix and the Maurienne valleys.

2.2. *Sample collection*

Airborne particulates were collected using a high volume cascade impactor (Graseby Andersen, 35 m³ h⁻¹). Sampling duration was 24 h (starting at 8:00 local time). The particles collected using this sampler were separated into seven size ranges: D_p<0.39 µm (stage 7 or back up filter), 0.39-0.69 µm (stage 6), 0.69-1.3 µm (stage 5), 1.3-2.1 µm (stage 4), 2.1-4.2 µm (stage 3), 4.2-10.2 µm (stage 2) and 10.2-50 µm (stage 1). Samples were collected on six separated fritted quartz fiber filters (Tisch Environmental, 142×149 mm) with a back up quartz fiber filter (Whatman QM-A, 203×254 mm). Prior to sampling, filters were calcined at 500°C for 12 h. After collection, samples were stored at -18°C in individual glass Petri dishes (pre-washed) wrapped in aluminium foil and placed in opaque reclosable poly bags.

In parallel, both ambient air particulate and gas phases were sampled using modified high volume samplers equipped with PM₁₀ head (Megatec Digitel DA-80, 30 m³ h⁻¹, samplings every 12 h, starting at 8:00 local time) in order to determine parent PAH and PAH derivative concentrations. Results from these measurements are published in a previous article (Albinet et al., submitted for publication (2006)-a). Furthermore, a comparison of both sampling devices for the determination of the concentrations of particulate PAHs, OPAHs and NPAHs is made in an other paper (Albinet et al., submitted for publication (2006)-b).

2.3. *Sample extraction and analysis*

The complete PAH, NPAH and OPAH analytical procedures are presented in detail elsewhere (Albinet et al., 2006). Filters were extracted with dichloromethane using pressurised liquid extraction. Note, for the winter samples, impactor stages were extracted two by two whereas in summer they were extracted individually, except stage 1 and 2.

Extracts were divided in two fractions by weighting. The first one, for the determination of PAH concentrations and the second one, for NPAH and OPAH quantification. Both fractions were evaporated under a nitrogen stream and adjusted to 1 ml with acetonitrile (PAHs) or dichloromethane (NPAHs and OPAHs). 16 PAHs were quantified by HPLC with fluorescence/UV detection (acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benz[a]anthracene, chrysene, benzo[e]pyrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenz[a,h]anthracene, benzo[g,h,i]perylene, indeno[1,2,3,c,d]pyrene and coronene). NPAH and OPAH concentrations were determined simultaneously using gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation (GC/NICI-MS) and selective ion monitoring mode (SIM). The method includes a liquid chromatography purification procedure on solid phase extraction (SPE) cartridges. A total of 17 NPAHs and 8 OPAHs were quantified (1-nitronaphthalene, 2-nitronaphthalene, 2-nitrofluorene, 9-nitroanthracene, 9-nitrophenanthrene, 3-nitrophenanthrene, 3+2-nitrofluoranthene, 4-nitropyrene, 1-nitropyrene, 2-nitropyrene, 7-nitrobenz[a]anthracene, 6-nitrochrysene, 1,3-dinitropyrene, 1,6-dinitropyrene, 1,8-dinitropyrene and 6-nitrobenzo[a]pyrene; 1-naphthaldehyde, 9-fluorenone, 9-phenanthrenecarboxaldehyde, 9,10-anthraquinone, benzo[a]fluorenone, benzo[b]fluorenone, benzanthrone and benz[a]anthracene-7,12-dione).

3. Results

3.1. Data analysis

To succinctly describe contaminant mass distributions, geometric mean diameters (GMD) were calculated as

$$(1) \quad \log GMD = \frac{\sum m_i \log Dp_i}{\sum m_i}$$

where m_i is the mass of compound in size class i and Dp_i is the geometric mean particle diameter collected on stage i . Geometric standard deviations (σ_g) were calculated as

$$(2) \quad (\log \sigma_g)^2 = \frac{\sum m_i (\log Dp_i - \log GMD)^2}{\sum m_i}$$

using GMD as defined above.

Size distributions were plotted by normalizing the compound concentrations for each stage to the total compound concentration and logarithmic bin width. The data are represented as $\Delta C / (C_{\text{total}} \Delta \log D_p)$. Only results on compounds mainly associated to the particulate phase are considered in all this study. This may concern PAHs, OPAHs and NPAHs with at least 4 aromatic cycles (see Table 1 and 2).

3.2. PAH, OPAH and NPAH concentrations

During both summer and winter season, aggregate particle-bound concentrations (sum of all size fractions) of Σ PAHs (compounds listed in Table 1 and 2) were similar at the suburban site C1 and the traffic site C2 of the Chamonix valley and ranged respectively in winter period from 8.9 to 24.6 ng m⁻³ and from 0.2 to 4.4 ng m⁻³ in summer period. Average concentrations of Σ OPAHs and Σ NPAHs (compounds listed in Table 1 and 2) were two to three times higher at the site C2 than C1 and ranged respectively from 4.3 to 15.0 ng m⁻³ and from 1.3 to 4.4 ng m⁻³ in winter period and from 0.3 to 1.1 ng m⁻³ and 30 to 133 pg m⁻³ in summer period.

For both seasons, the average concentrations of Σ PAHs, Σ OPAHs and Σ NPAHs were two times higher in the Chamonix Valley than the Maurienne valley. At both, the rural and suburban sampling sites M1 and M3, average concentrations were similar for each season. In winter period, they ranged from 3.0 to 15.9 ng m⁻³ for Σ PAHs, from 1.2 to 14.4 ng m⁻³ for Σ OPAHs and from 0.3 to 2.6 ng m⁻³ for Σ NPAHs whereas they were 10 times lower in summer period and ranged from 0.1 to 1.5 ng m⁻³ for Σ PAHs, from 10 to 716 pg m⁻³ for Σ OPAHs and from 16 to 274 pg m⁻³ for Σ NPAHs.

A complete study of these results and of OPAH and NPAH sources and gas/particle partitioning was presented in a previous paper (Albinet et al., submitted for publication (2006)-a).

3.3. PAH, OPAH and NPAH concentration in the different size classes

Fig. 2 presents the average PAH, OPAH and NPAH concentration fractions in the different particle size classes according to the sampling site and season (the compounds taking into account are listed in Table 1 and 2).

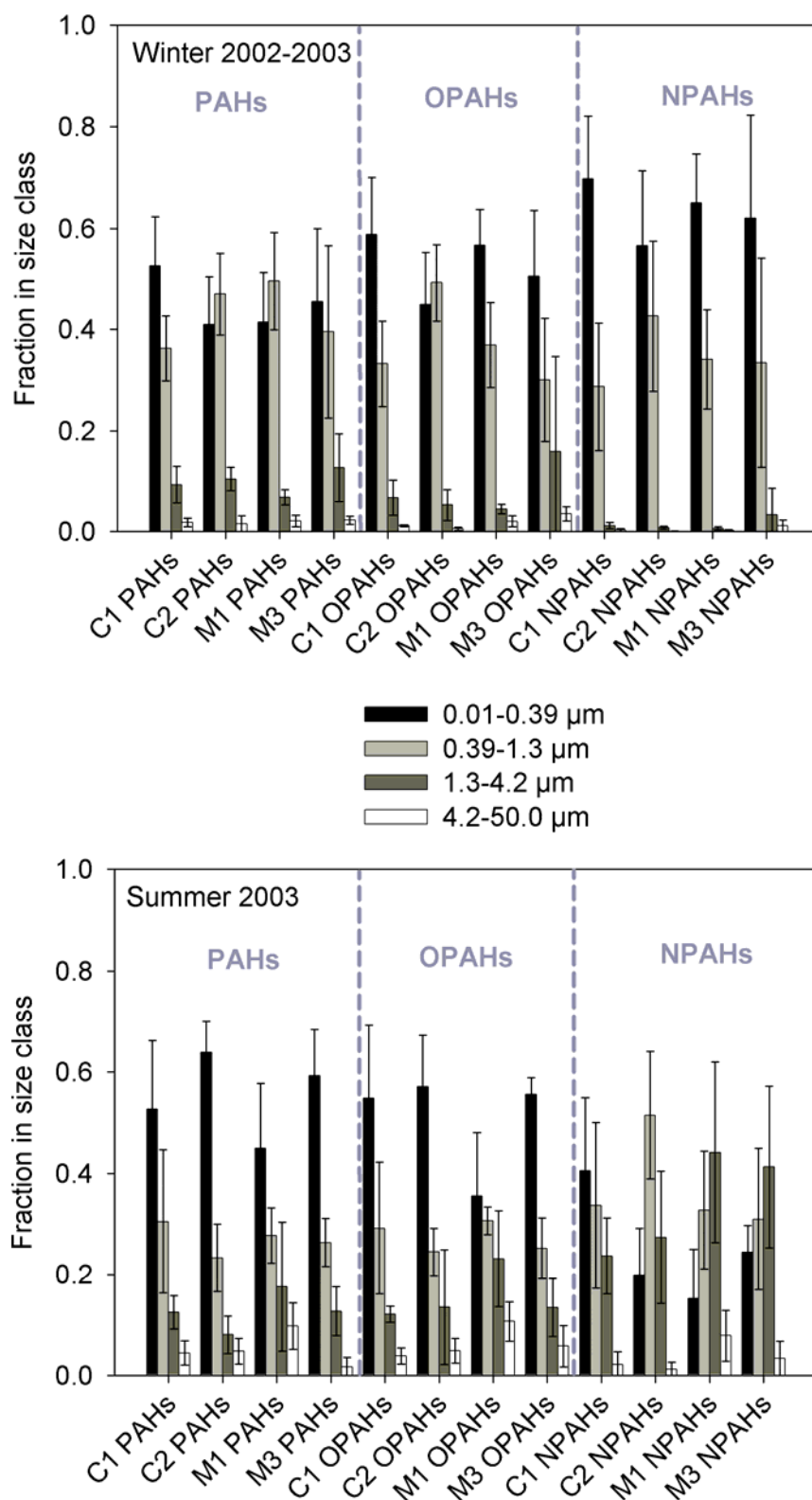


Fig. 2. Average PAH, OPAH and NPAH concentration fractions in the different particle size classes at each sampling site during the winter 2002-2003 and the summer 2003 campaigns. The error bars show the standard deviation from the weekly average (n=7).

In winter period, about 90% of the PAHs, OPAHs and NPAHs were associated to the fine particles ($D_p < 1.3 \mu\text{m}$). This fraction was higher for the PAH derivatives and could reach a value of 99% in average for the NPAHs. Moreover, the fraction of OPAHs ($\approx 56\%$) and NPAHs ($\approx 63\%$) associated to the finest particles ($D_p < 0.39 \mu\text{m}$) was significantly greater than for the PAHs ($\approx 45\%$). This result is an important information regarding to the risk assessment. Indeed, in addition to be more toxic than their parent PAHs, OPAHs and NPAHs are associated to the finest aerosol fraction which penetrates the deepest in the organism.

In summer period, mass percentage of PAHs and their derivatives associated to the fine particles was lower than in winter and was about 80% for PAHs and OPAHs and 60% for NPAHs. PAH and OPAH size distributions were similar and the percentage of compounds present on the finest aerosol fraction ($< 0.39 \mu\text{m}$) was greater than in winter period (excepted at M1 for the OPAHs) and ranged from 45 to 64%. The mass percentage of NPAHs on the back up filter ($D_p < 0.39 \mu\text{m}$) was largely lower than in winter period and was in the range of 15-41%. NPAH super micrometer fraction ($> 1.3 \mu\text{m}$) was more important than those of the other compounds and was considerably higher than in winter season for which it was almost non existent.

3.4. Particle size distributions of PAHs

PAHs are mainly emitted into the atmosphere from combustion sources, and removed by atmospheric dry and wet deposition and by photolysis and chemical reactions. In general fine particles are mainly attributed to emissions from combustion processes and secondary reactions in the atmosphere, while coarse particles arise mainly from non-combustion processes, such as resuspension of surface dust and soil particles by wind action.

In winter period, despite different sampling site characteristics (traffic, suburban, rural), geometric mean diameter (GMD) values were similar at all the sites, lower than 1 μm and varied from 0.42 to 0.83 μm (Table 1). Additionally, geometric standard deviations (σ_g) about the GMDs were similar for all the sampling sites indicating a similar mass size distribution of these compounds. Fig. 3 and 4 show respectively for the Chamonix and the Maurienne sampling sites, the weekly average normalized particle size distribution $\Delta C / (C_{\text{total}} \Delta \log D_p)$ of the high molecular weight PAHs (from benz[a]anthracene to indeno[1,2,3,c,d]pyrene; see Table 1). The error bars show the standard deviation from the weekly average particle size distribution. The lower limit of particle size collected on the after-filter, $D_p = 0.01 \mu\text{m}$, has been arbitrarily selected. PAH winter size distributions were quite similar at all the sampling sites and unimodal with a mode at $D_p = 0.845 \mu\text{m}$.

In summer period, GMDs were lower than 1 μm at all the sampling sites (Table 2). Values were similar to the winter season at the site C1, lower at C2 and M3 (and more particularly for the three heaviest compounds) and significantly higher at the rural site M1. At this latter site, GMD values increased with decreasing molecular weight. Geometric standard deviation (σ_g) values were higher in summer season at the sites C1 and C2 and largely higher at the rural site M1. The mass size distribution of PAHs was broader in summer period than in winter period.

As for the winter period, summer PAH particle size distributions were unimodal but broader (Fig. 3 and 4) with a mode at $D_p = 0.845 \mu\text{m}$ excepted for the heaviest compounds namely benzo[g,h,i]perylene, indeno[1,2,3,c,d]pyrene and coronene at the traffic and suburban sites C2 and M3 for whom, as indicated by the lower observed GMD values, the mode was shifted to finer particles at $D_p = 0.2 \mu\text{m}$. Because of the limited number of size cuts in the impactor devices used in this study, a detailed analysis of this mode (0.2 μm) was not possible. Amplitude of the single mode ($D_p = 0.845 \mu\text{m}$) was significantly lower in summer

than in winter (C2, M1 and M3) showing a PAH size distribution less pronounced than in winter. According to the similar GMD values calculated for both seasons, particle size distributions at the site C1 were quite similar during both sampling campaigns. At C2 and M3, fraction of PAHs on the finest particles was more important in summer explaining the lower GMD values calculated for this period. At M1, the summer super micrometer fraction ($> 1.3 \mu\text{m}$) was largely more important than in winter explaining the larger GMD values found in this season.

3.5. Particle size distributions of OPAHs

During the winter 2002-2003 campaign, GMD values for OPAHs were similar to PAHs for similar molecular weights (228 and 252 g mol^{-1}) and lower than $1 \mu\text{m}$ (Table 1). Values were a little lower at the sites C1, C2 and M1 and a little higher at the site M3. Equally, σ_g values were close to those of the PAHs. OPAH particle size distributions were nearly identical to those observed for the PAHs with a single mode at $D_p=0.845 \mu\text{m}$ (Fig. 3 and 4). No differences of size distribution were observed between the OPAHs.

In summer, OPAH GMD values were similar ($<1 \mu\text{m}$) to those calculated in winter at both sites of the Chamonix valley (Table 2). Only benzanthrone at the site C1 presented a higher GMD value of 0.80 and an unimodal size distribution with a mode shifted to larger particles at $D_p=2.75 \mu\text{m}$. The other OPAHs had an unimodal distribution at $D_p=0.845 \mu\text{m}$ (Fig. 3 and 4). Like for PAHs, OPAH GMD values in summer were lower than in winter and notably for benzanthrone at the site C2. At the rural site M1, the GMD values of the three OPAHs with a molecular weight of 230 g mol^{-1} were higher than $1 \mu\text{m}$ and so largely higher than in winter period. Moreover, as at site C1, only benzanthrone, with a GMD value about $2.3 \mu\text{m}$, had its mode in the super micrometer range at $D_p=2.75 \mu\text{m}$. All OPAH σ_g values were higher than in

winter and more particularly at the site M1. Finally, OPAH size distributions at the site M3 during both winter and summer period were identical and unimodal with a mode centred at about 0.845 μm (Fig. 4). At the other sites, OPAH size distributions were also unimodal ($D_p=0.845 \mu\text{m}$) during both sampling seasons but the larger fraction of OPAH in the super micrometer range in summer season, and notably at the rural site M1 as for PAHs, indicated the existence of a smaller mode in this particle size range (Fig. 3 and 4).

Table 1

Average geometric mean diameters (GMD) and geometric standard deviations (σ_g) of individual PAHs, NPAHs and OPAHs at all sampling sites during the winter 2002-2003 campaign (n=7)

Compounds	Molecular weight (g mol ⁻¹)	GMD C1 (μ m)	CV ^a C1 (%)	σ_g C1 (μ m)	GMD C2 (μ m)	CV ^a C2 (%)	σ_g C2 (μ m)	GMD M1 (μ m)	CV ^a M1 (%)	σ_g M1 (μ m)	GMD M3 (μ m)	CV ^a M3 (%)	σ_g M3 (μ m)
<i>PAHs</i>													
Benz[a]anthracene	228	0.50	28	2.74	0.59	17	2.62	0.56	9	2.77	0.58	23	2.83
Chrysene	228	0.52	20	2.93	0.60	18	2.82	0.53	14	2.92	0.57	24	3.18
Benzo[e]pyrene	252	0.43	15	2.62	0.51	16	2.51	0.54	25	2.36	0.56	30	2.68
Benzo[b]fluoranthene	252	0.50	20	2.85	0.58	19	2.66	0.53	17	2.78	0.57	24	3.03
Benzo[k]fluoranthene	252	0.50	21	2.83	0.59	17	2.68	0.55	16	2.74	0.56	22	2.96
Benzo[a]pyrene	252	0.51	26	2.59	0.61	22	2.50	0.60	19	2.52	0.60	26	2.74
Dibenz[a,h]anthracene	278	0.69	20	3.07	0.83	24	3.26	0.62	25	2.61	0.56	35	2.73
Benzo[g,h,i]perylene	276	0.42	14	2.99	0.49	20	2.96	0.54	17	2.79	0.54	27	3.12
Indeno[1,2,3,c,d]pyrene	276	0.47	21	2.94	0.56	19	2.86	0.57	18	2.82	0.58	22	3.00
<i>OPAHs</i>													
Benzo[a]fluorenone	230	0.43	24	2.61	0.49	20	2.49	0.44	6	2.99	0.66	62	3.46
Benzo[b]fluorenone	230	0.42	26	2.57	0.51	22	2.42	0.44	9	2.76	0.60	56	3.20
Benzanthrone	230	0.40	20	2.52	0.48	22	2.22	0.41	15	2.47	0.60	56	3.03
Benz[a]anthracene-7,12-dione	258	0.44	18	2.73	0.50	20	2.49	0.44	13	2.89	0.59	72	3.12
<i>NPAHs</i>													
2+3-Nitrofluoranthene	247	0.32	17	1.93	0.34	19	1.96	0.34	15	2.01	0.33	34	1.90
4-Nitropyrene	247	0.35	20	2.03	0.39	23	2.01	0.38	19	2.07	0.37	43	1.98
1-Nitropyrene	247	0.30	12	2.12	0.30	20	1.96	0.35	14	2.31	0.38	52	2.24
2-Nitropyrene	247	0.33	21	2.10	0.41	24	2.03	0.33	15	2.02	0.67	88	2.85
7-Nitrobenz[a]anthracene	273	0.25	16	1.62	0.29	20	1.77	0.33	21	1.93	0.36	45	2.00
6-Nitrochrysene	273	0.25	20	1.54	0.37	34	1.85	0.32	22	2.05	0.83	109	1.78
1,3-Dinitropyrene	292	0.41	26	2.01	0.84	102	1.78	0.47	27	1.96	0.49	31	2.27
1,6-Dinitropyrene	292	0.25	30	1.34	nd ^b	-	-	0.31	20	1.00	0.20	30	1.00
1,8-Dinitropyrene	292	0.37	22	2.03	0.43	22	2.05	0.43	21	2.03	0.46	29	2.20
6-Nitrobenzo[a]pyrene	297	0.31	16	2.24	0.35	21	2.13	0.36	17	2.31	0.79	121	1.95

^a Coefficient of Variation = standard deviation/mean

^b not detected

Table 2

Average geometric mean diameters (GMD) and geometric standard deviations (σ_g) of individual PAHs, NPAHs and OPAHs at all sampling sites during the summer 2003 campaign (n=7)

Compounds	Molecular weight (g mol ⁻¹)	GMD C1 (µm)	CV ^a C1 (%)	σ_g C1 (µm)	GMD C2 (µm)	CV ^a C2 (%)	σ_g C2 (µm)	GMD M1 (µm)	CV ^a M1 (%)	σ_g M1 (µm)	GMD M3 (µm)	CV ^a M3 (%)	σ_g M3 (µm)
PAHs													
Benz[a]anthracene	228	0.47	22	3.12	0.38	11	3.17	1.40	64	5.14	0.56	16	2.90
Chrysene	228	0.50	17	3.19	0.42	13	3.11	0.86	65	4.50	0.44	17	2.73
Benzo[e]pyrene	252	0.48	20	3.38	0.48	16	3.85	0.74	54	4.03	0.45	19	2.76
Benzo[b]fluoranthene	252	0.53	21	3.09	0.44	15	3.11	0.70	43	4.14	0.41	19	2.68
Benzo[k]fluoranthene	252	0.54	25	3.05	0.43	15	2.97	0.80	43	4.46	0.40	20	2.55
Benzo[a]pyrene	252	0.53	33	3.26	0.44	15	3.36	0.78	38	4.44	0.41	14	2.65
Dibenz[a,h]anthracene	278	0.77	96	2.34	0.52	55	3.16	0.75	39	4.77	0.53	42	2.95
Benzo[g,h,i]perylene	276	0.49	21	3.61	0.39	18	3.44	0.65	25	4.25	0.39	24	2.43
Indeno[1,2,3,c,d]pyrene	276	0.46	26	3.08	0.37	15	2.99	0.63	21	4.15	0.36	27	2.41
Coronene	300	0.53	26	4.36	0.44	23	4.19	0.59	38	4.00	0.34	13	2.50
OPAHs													
Benzo[a]fluorenone	230	0.46	19	3.18	0.55	33	3.80	1.14	35	4.54	0.53	19	3.92
Benzo[b]fluorenone	230	0.51	23	3.34	0.53	30	3.57	1.27	34	4.55	0.56	12	3.66
Benzanthrone	230	0.80	66	3.12	0.44	40	2.82	2.34	42	4.25	0.51	33	2.92
Benz[a]anthracene-7,12-dione	258	0.44	20	2.95	0.50	33	3.39	0.65	30	3.74	0.44	11	3.53
NPAHs													
2+3-Nitrofluoranthene	247	0.67	29	2.50	0.69	18	2.52	1.20	45	3.40	0.64	32	2.44
4-Nitropyrene	247	0.54	48	2.74	0.48	64	3.48	0.27	40	1.33	1.00	50	3.28
1-Nitropyrene	247	0.42	33	2.53	0.71	35	3.00	1.03	12	3.39	0.79	14	2.84
2-Nitropyrene	247	0.79	56	2.05	1.21	34	2.12	1.47	45	2.71	1.69	37	2.41
7-Nitrobenz[a]anthracene	273	0.39	79	1.57	0.49	120	1.71	0.31	24	2.47	0.66	43	2.65
6-Nitrochrysene	273	nd ^b	-	-	1.30	25	1.33	0.34	46	1.52	6.76	168	1.14
1,3-Dinitropyrene	292	0.22	20	1.11	1.85	67	1.00	4.54	91	2.43	nd	-	-
1,6-Dinitropyrene	292	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	-
1,8-Dinitropyrene	292	0.21	15	1.14	0.53	72	2.89	0.38	74	1.28	0.54	67	2.26
6-Nitrobenzo[a]pyrene	297	0.69	173	1.05	0.90	128	1.17	1.74	59	3.87	0.91	67	2.14

^a Coefficient of Variation = standard deviation/mean.

^b not detected.

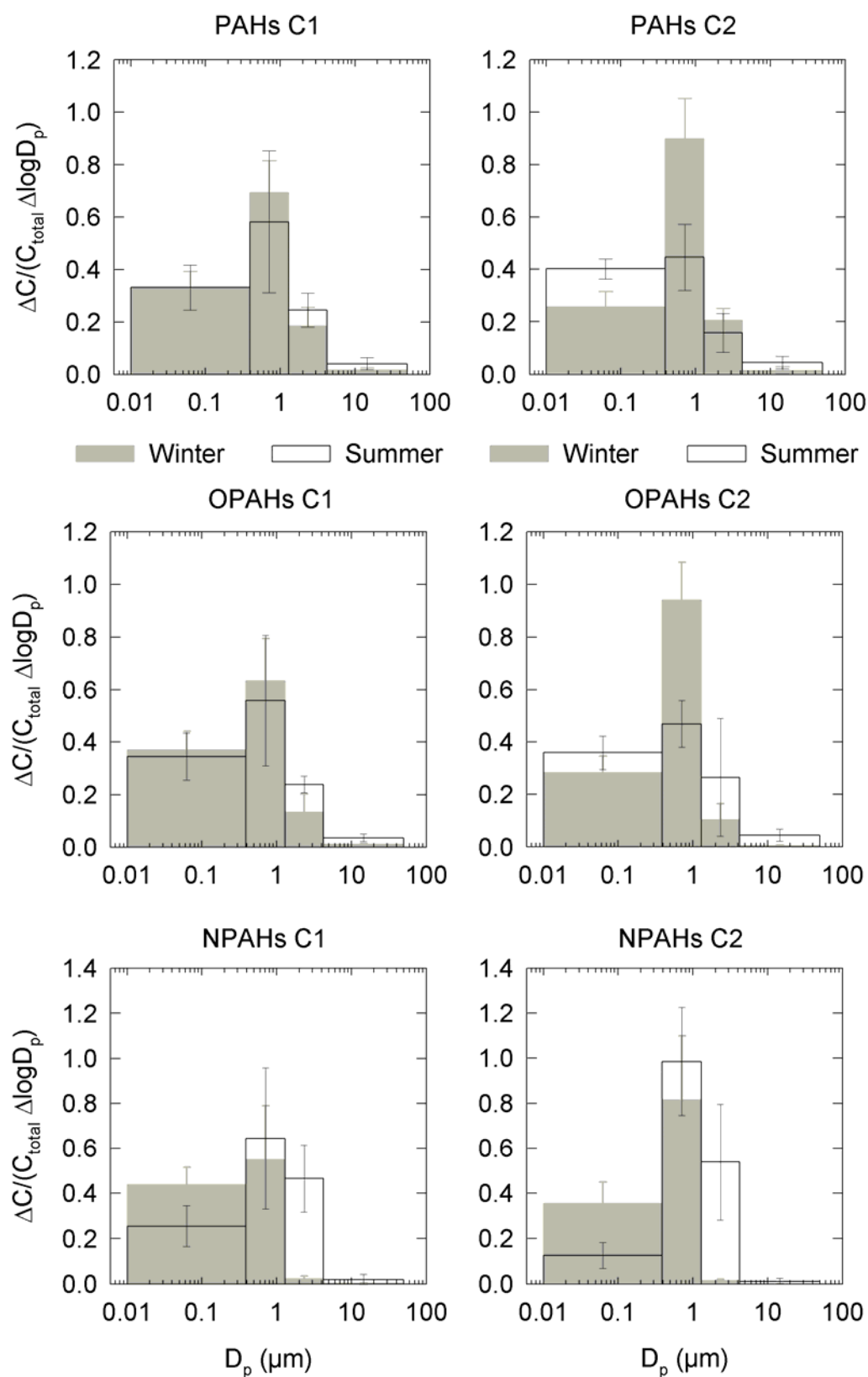


Fig. 3. Particle size distributions of PAHs, OPAHs and NPAHs at sites C1 and C2 in the Chamonix valley during the winter 2002-2003 and the summer 2003 sampling campaigns. The error bars show the standard deviation from the weekly average size distribution ($n=7$).

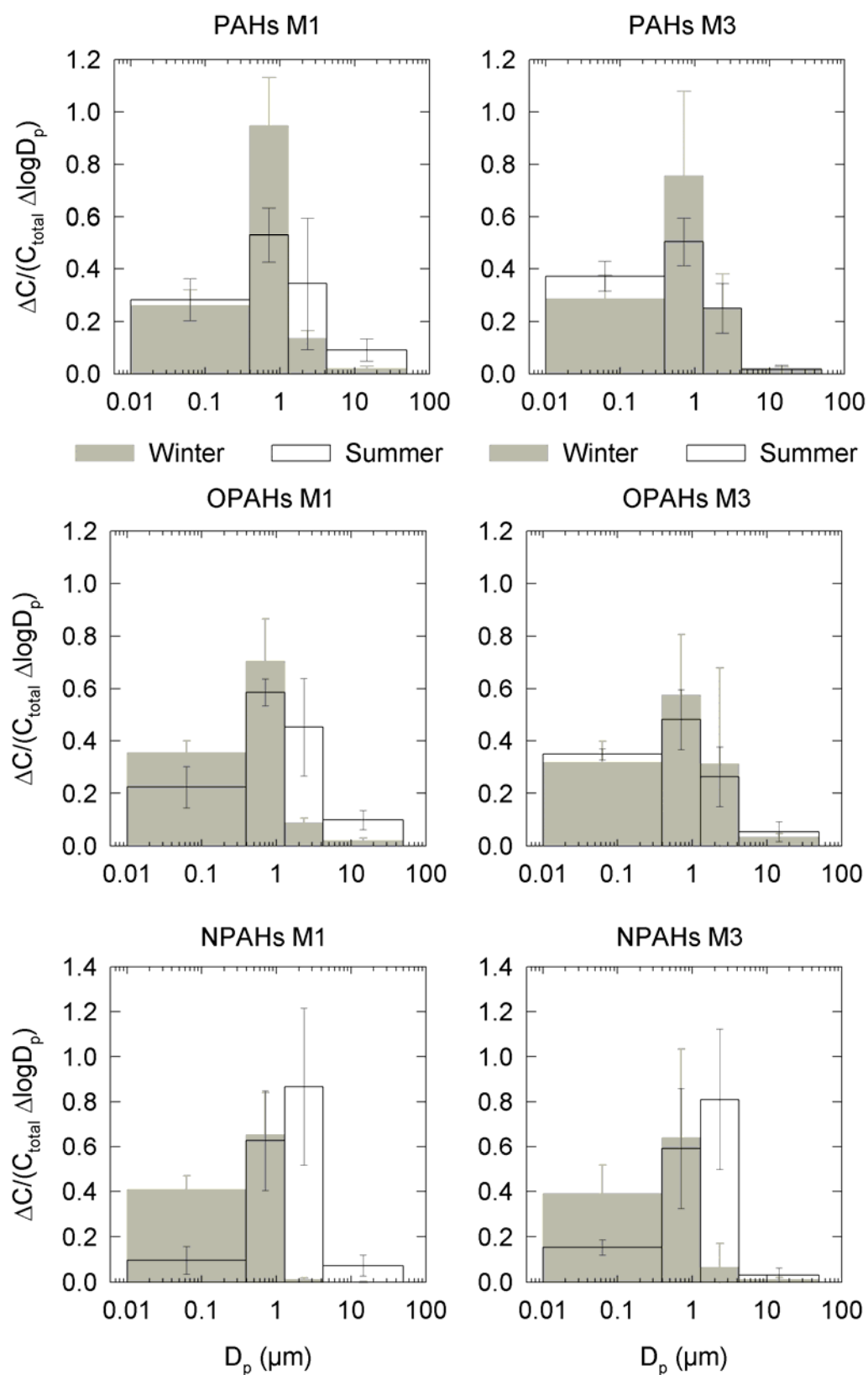


Fig. 4. Particle size distributions of PAHs, OPAHs and NPAHs at sites M1 and M2 in the Maurienne valley during the winter 2002-2003 and the summer 2003 sampling campaigns. The error bars show the standard deviation from the weekly average size distribution ($n=7$).

3.6. Particle size distributions of NPAHs

In winter period, NPAH GMD values were the lowest of all the compound families analysed in this study and were in the range 0.25-0.85 μm (Table1). GMD values were a little lower at the suburban site C1 and nearly similar at the other sites. Additionally, σ_g values were the lowest of all the compound classes and in the range 1.00-2.85 μm indicating a mass size distribution quite stable in this season. NPAH size distributions were unimodal, generally centred at $D_p=0.845 \mu\text{m}$ (Fig 3 and 4). As indicated by the smaller GMD values, the mode was shifted to smaller particles at 0.2 μm at both sites of the Chamonix valley for 1-nitropyrene, 7-nitrobenz[a]anthracene and for 6-nitrochrysene, 1,6-dinitropyrene and 6-nitrobenzo[a]pyrene at the site C1.

In summer, situation was more complex. Unlike for PAHs and OPAHs, GMD and σ_g of NPAHs were higher than in winter at any sampling site (Table 2). GMDs were the lowest at the site C1 and lower than 1 μm nevertheless; 2-nitropyrene and 6-nitrobenzo[a]pyrene presented bimodal distribution with the first modes at $D_p=0.845$ and 0.2 μm and the second modes at 27.1 and 2.75 μm , respectively. The other NPAHs had unimodal distributions centred at 0.2 μm (6-nitrochrysene and 1,8-dinitropyrene), 2.75 μm (2+3-nitrofluoranthene) and 0.845 μm (other NPAHs). In average, single mode of the NPAHs was centred at 0.845 μm (Fig. 3). At the traffic site C2, GMD values were higher and often higher than 1 μm according to an unimodal size distribution with a mode at 0.845 μm (Fig. 3) excepted for 7-nitrobenz[a]anthracene and 1,8-dinitropyrene (0.2 μm). Similar GMD values were observed at the suburban site M3. NPAH size distributions at this site were all unimodal and centred at 2.75 μm (Fig. 4). At the rural site M1, half of the GMD values were larger than 1 μm and the others were very low and in the same order as in winter (about 0.3). The three lowest GMD values correspond to compounds having an unimodal size distribution centred at 0.2 μm . The

highest GMD values correspond to NPAHs having a single mode at 2.75 μm . The other compounds had a mode centred at 0.845 μm . In average, NPAH size distribution at this site was centred at 2.75 μm (Fig. 4). Finally, like for PAHs and OPAHs, at all sampling sites, the NPAH summer super micrometer fraction ($>1.3 \mu\text{m}$) was largely more important than in winter.

4. Discussion

Particle size distribution of organic compounds is influenced by the compound vapour pressure, the variation of the compound adsorption and absorption affinity, atmospheric processes, as well as the emission sources (Allen et al., 1996, Venkataraman and Friedlander, 1994, Venkataraman et al., 1999). Distance from the pollution sources could explain the larger PAH, OPAH and NPAH GMD values determined at the rural site M1. After emission, semi-volatile organic compounds associated with fine particles could migrate during transport from fine to large particles by volatilisation and sorption (Allen et al., 1996, Allen et al., 1997, Venkataraman et al., 1999). The rate of this flux is directly related to the gas phase concentration of these compounds. Lower molecular weight compounds have higher vapour pressures, higher concentrations in the gas phase, higher diffusivities and, therefore could readily shift toward larger particle size. The high molecular weight compounds have generally much lower vapour pressures, and the characteristic time for this partitioning process is much greater (Allen et al., 1996, Offenberg and Baker, 1999). Even if in our study only compounds mainly associated to the particulate phase were taking into account, PAH GMD values at the site M1 increase with decreasing molecular weight like expected.

Despite the evidence of secondary formation of NPAHs at M1 during the summer period (Albinet et al., submitted for publication (2006)-a), no link was established between the

primary or secondary origin of the compounds and the larger GMD values observed at this site. GMD values of secondary NPAH compounds such as 2-nitropyrene and 2+3-nitropyrene were quite similar to the GMD of the strictly primary NPAH, 1-nitropyrene. Moreover, size distributions of these two compounds were unimodal and slightly shifted to finer particles for 2-nitropyrene (Fig.5).

Then, mass transfer of PAHs, OPAHs and NPAHs from fine to large particles during aerosol aging by volatilization and condensation on pre-existing particles could explain the size distribution shifted to larger particles observed at the rural site M1. Due to higher temperature, this mass transfer was more important during the warmer period explaining the greater differences of particle size distribution observed in summer.

In a general point of view, PAH, OPAH and NPAH super micrometer fractions were larger in summer than in winter for the majority of the sampling sites suggesting the existence of a second mode in the super micrometer particle size range in this season (Fig. 3 and 4). Evidence of formation of a super micrometer mode in summer was also reported by Jaffrezo et al. (Jaffrezo et al., 2005) for elemental and organic carbon (EC and OC) during the same sampling campaigns at C1 and M2 (not instrumented for the study of the PAH size distribution). During the winter season aerosol was locally polluted and characterised by fine particles whereas during the summer period, aerosol was more mixed and older with possibilities of adsorption of gaseous organic compounds at the surface of the pre-existing particles and notably crustal particles. This latter hypothesis presents implications on the processes that would take place in the gas phase and would produce more semi-volatile (condensable) products in summer than in winter.

The different behaviour of the NPAHs, presenting in summer a fraction in the super micrometer particle size range largely more important than the PAHs and the OPAHs, is not well understood.

As mentioned for the site M1, secondary NPAHs formed in the atmosphere presented similar size distributions than the primary emitted NPAHs. For instance, no significant differences in the particle size distributions were observed at any sites between the strictly primary compound 1-nitropyrene (it has never been observed to result from any known gas phase reaction) and its isomer, 2-nitropyrene, only produced from gas phase reactions between pyrene and NO₂ initiated by OH during the day (Arey et al., 1986, Atkinson et al., 1987, Atkinson et al., 1990) (Fig. 5).

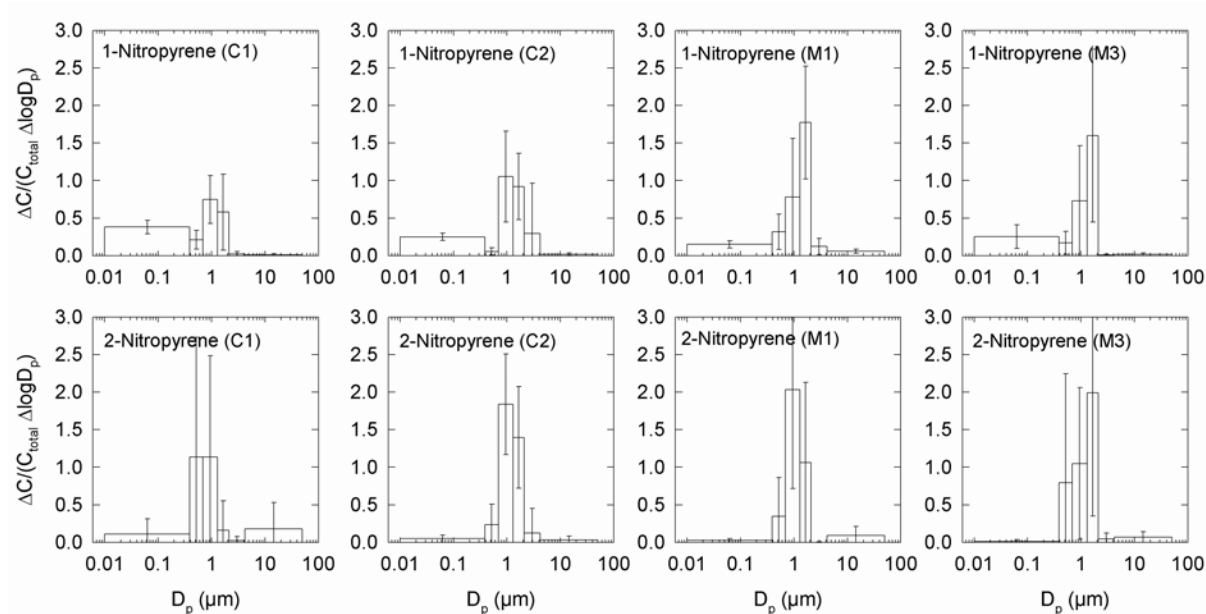


Fig. 5. Particle size distributions of 1- and 2-nitropyrene at the fourth instrumented sites (C1, C2, M1 and M3) during the summer 2003 sampling campaign. The error bars show the standard deviation from the weekly average size distribution (n=7).

Like PAHs, OPAHs and NPAHs emitted by combustion sources are primarily associated with fine particles and secondary NPAHs (equally OPAHs) formed by gas phase reaction are transferred to the finest particles because of their greater specific surface. Primary or secondary origins of the organic compounds do not seem to take a part in the difference of particle size distributions observed between the classes of compounds.

The differences of vapour pressures do not also explain the larger NPAH fractions in the super micrometer size range. NPAH, PAH and OPAH vapour pressures are comparable for similar molecular weight. For instance, the vapour pressure of nitropyrene isomers (MW=247, $vp=4.4 \times 10^{-6}$ Pa) can be compared to the one of benzo[a]pyrene (MW=252, $vp=6.9 \times 10^{-7}$ Pa) and the one of 6-nitrobenzo[a]pyrene (MW=297, $vp=2.9 \times 10^{-9}$ Pa) with that of coronene (MW=300, $vp=1.9 \times 10^{-10}$ Pa) (Yaffe et al., 2001). The vapour pressure at 25°C of benzanthrone (MW=230) is 2.0×10^{-5} Pa and can be compared with the one of benz[a]anthracene and chrysene (MW=252, $vp=2.7 \times 10^{-5}$ and 1.2×10^{-6}) (De Kruif, 1980, Sonnefeld et al., 1983).

Finally, only a difference of chemical affinities of the organic compounds with the super micrometer fraction of the aerosol could explain the notable differences of size distributions of the NPAHs, OPAHs and PAHs, but the phenomenon is not yet well understood.

5. Conclusion

Collections of samples were conducted for the determination of the size distribution of PAHs and PAH derivatives during the intensive sampling campaigns of the POVA research program, in two French Alpine valleys (Chamonix and Maurienne valleys), during the winter 2002-2003 and summer 2003.

During both summer and winter campaigns, OPAH concentration levels were of the same order of magnitude as PAHs while NPAH concentrations were one to two orders of magnitude lower. Total particulate PAH, OPAH and NPAH concentrations were about two times higher in the Chamonix valley than in the Maurienne valley.

The size distributions of the concentrations of PAHs, OPAHs and NPAHs presented large variations between winter and summer, and between traffic, suburban and rural sites. Mass

transfer of organic compounds from fine to larger particles during aerosol aging by volatilization and condensation on pre-existing particles could explain the size distribution shifted to the larger particles observed at the rural site. At all the samplings sites, PAH, OPAH and NPAH particle size distributions were unimodal with a mode centred at about 0.845 μm during the winter period. In summer, similar size distribution was observed for all categories of compounds in the Chamonix valley. In the Maurienne valley, only NPAHs presented a shifted unimodal size distribution with a mode at $D_p=2.75 \mu\text{m}$. PAH, OPAH and NPAH super micrometer fractions were significantly larger in summer than in winter for the majority of the sampling sites suggesting the existence of a second mode in the super micrometer particle size range in this season. Evidence of formation of this super micrometer mode in summer was reported by Jaffrezo et al. (2005) for elemental and organic carbon during the same sampling campaigns. During the winter season, aerosol was locally polluted and characterised by fine particles whereas during the summer period, aerosol was more mixed and older with possibilities of adsorption of gaseous organic compounds at the surface of the pre-existing particles.

In summer, NPAHs were associated to a greater degree with the super micrometer fraction of the aerosol than the other categories of compounds. Neither their possible secondary origin nor a difference of vapour pressure could explain such differences. Only a difference of chemical affinity could explain it but this hypothesis needs further investigations to be understood.

Acknowledgements

The authors wish to thank the French Ministry of Ecology and Sustainable Development (MEDD) and the ADEME agency for financial support. A. Albinet and E. Leoz-Garziandia wish to thank Karine Moirez and Nadine Guillaumet for PAH analyses, Amandine Fievet and Maxime Rouez for PAH samplings and finally all the POVA team.

References

- Aceves, M. and Grimalt, J. O., 1993. Seasonally dependent size distributions of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols from densely populated areas. *Environmental Science & Technology* 27, 2896-2908.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E., submitted for publication (2006)-a. Nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys. Part 1: concentrations, sources and gas/particle partitioning *Atmospheric Environment*.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E., submitted for publication (2006)-b. Sampling cares for the measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in ambient air. *Atmospheric Environment*.
- Allen, J. O., Dookeran, N. M., Smith, K. A., Sarofim, A. F., Taghizadeh, K. and Lafleur, A. L., 1996. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. *Environmental Science & Technology* 30, 1023.
- Allen, J. O., Dookeran, N. M., Taghizadeh, K., Lafleur, A. L., Smith, K. A. and Sarofim, A. F., 1997. Measurement of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol. *Environmental Science & Technology* 31, 2064-2070.

Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R., Winer, A. M., Ramdhal, T. and Pitts Jr, J. N., 1986. The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x. *Atmospheric Environment* 20, 2239-2345.

Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B., Pitts Jr, J. N. and Winer, A. M., 1987. Evidence for the transformation of polycyclic organic matter in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 21, 2261-2264.

Atkinson, R., Aschmann, S. M., Arey, J. and Carter, P. L., 1989. Formation of ring-retaining products from the OH radical-initiated reactions of benzene and toluene. *International Journal of Chemical Kinetics* 21, 801-827.

Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B. and Aschmann, S. M., 1990. Kinetics and nitro-products of gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene, fluoranthene and pyrene. *International Journal of Chemical Kinetics* 22, 999-1014.

Barbas, J. T., Sigman, M. E. and Dabestani, R., 1996. Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel. *Environmental Science and Technology* 30, 1776-1780.

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

Brulfert, G., Chemel, C., Chaxel, E. and Chollet, J.-P., 2005. Modelling photochemistry in alpine valleys. *Atmospheric Chemistry and Physics*.

Cecinato, A., Marino, F., Di Filippo, P., Lepore, L. and Possanzini, M., 1999. Distribution of n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates. *Journal of Chromatography A* 846, 255-264.

De Kruif, C. G., 1980. Enthalpies of sublimation and vapour pressures of 11 polycyclic hydrocarbons. *Journal of Chemical Thermodynamics* 12, 243-248.

Durant, J. L., Busby Jr, W. F., Lafleur, A. L., Penman, B. W. and Crespi, C. L., 1996. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutation Research-Genetic Toxicology* 371, 123-157.

Durant, J. L., Lafleur, A. L., Plummer, E. F., Taghizadeh, K., Busby, W. F. and Thilly, W. G., 1998. Human lymphoblast mutagens in urban airborne particles. *Environmental Science & Technology* 32, 1894-1906.

Environmental Health Criteria (EHC) 229, 2003. Selected nitro- and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons. WHO Library: http://whqlibdoc.who.int/ehc/WHO_EHC_229.pdf.

Hannigan, M. P., Cass, G. R., Penman, B. W., Crespi, C. L., Lafleur, A. L., Busby Jr, W. F., Thilly, W. G. and Simoneit, B. R. T., 1998. Bioassay-Directed Chemical Analysis of Los Angeles Airborne Particulate Matter Using a Human Cell Mutagenicity Assay. *Environmental Science & Technology* 32, 3502-3514.

Hayakawa, K., Kawaguchi, Y., Murahashi, T. and Miyazaki, M., 1995. Distributions of nitropyrenes and mutagenicity in airborne particulates collected with an Andersen sampler. *Mutation Research* 348, 57-61.

Helmig, D. and Harger, W. P., 1994. OH radical-initiated gas-phase reaction products of phenanthrene. *The Science of the Total Environment* 148, 11-21.

Jaffrezo, J.-L., Aymoz, G. and Cozic, J., 2005. Size distribution of EC and OC in the aerosol of Alpines valleys during summer and winter. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 2915-2925.

Jinhui, X. and Lee, F. S. C., 2000. Quantification of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter. *Analytica Chimica Acta* 416, 111-115.

Kawanaka, Y., Matsumoto, E., Sakamoto, K., Wang, N. and Yun, S.-J., 2004. Size distributions of mutagenic compounds and mutagenicity in atmospheric particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor. *Atmospheric Environment* 38, 2125-2132.

Lewtas, J., Nishioka, M. and Peterson, B., 1990. Bioassay directed fractionation of the organic extract of SRM 1649 urban air particulate and ambient matter. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 39, 245-256.

Miguel, A. H., Eiguren-Fernandez, A., Jaques, P. A., Froines, J. R., Grant, B. L., Mayo, P. R. and Sioutas, C., 2004. Seasonal variation of the particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and of major aerosol species in Claremont, California. *Atmospheric Environment* 38, 3241-3251.

Offenberg, J. H. and Baker, J. E., 1999. Aerosol Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban and Over-Water Atmospheres. *Environmental Science & Technology* 33, 3324-3331.

Pedersen, D. U., Durant, J. L., Penman, B. W., Crespi, C. L., Hemond, H. F., Lafleur, A. L. and Cass, G. R., 2004. Human-cell mutagens in respirable airborne particles in the northeastern United States. 1. Mutagenicity of fractionated samples. *Environmental Science & Technology* 38, 682-689.

Pedersen, D. U., Durant, J. L., Taghizadeh, K., Hemond, H. F., Lafleur, A. L. and Cass, G. R., 2005. Human cell mutagens in respirable airborne particles from the Northeastern United States. 2. Quantification of mutagens and other organic compounds. *Environmental Science & Technology* 39, 9547-9560.

Perraudin, E., Budzinski, H. and Villenave, E., submitted for publication (2006). Identification and quantification of primary ozonation products of particulate phenanthrene and anthracene. *Atmospheric Environment*.

Sasaki, J., Aschmann, S. M., Kwok, E. S. C., Atkinson, R. and Arey, J., 1997. Products of the Gas-Phase OH and NO₃ Radical-Initiated Reactions of Naphthalene. *Environmental Science & Technology* 31, 3173-3179.

Schnelle-Kreis, J., Gebefugi, I., Welzl, G., Jaensch, T. and Kettrup, A., 2001. Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmospheric Environment* 35, 71-81.

Schuetzle, D., 1983. Sampling of vehicle emissions for chemical analysis and biological testing. *Environmental Health Perspectives* 47, 65-80.

Sonnefeld, W. J., Zoller, W. H. and May, W. E., 1983. Dynamic coupled-column liquid chromatographic determination of ambient temperature vapor pressures of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Analytical Chemistry* 55, 275-280.

Van Vaeck, L. and Van Cauwenberghe, K., 1978. Cascade impactor measurements of size distribution of the major classes of organic pollutants in atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment* 12, 2229-2239.

Van Vaeck, L., Broddin, G. and Van Cauwenberghe, K., 1979. Differences in particle size distribution of major organic pollutants in ambient aerosols in urban, rural and seashore areas. *Environmental Science & Technology* 13, 1494-1502.

Venkataraman, C. and Friedlander, S. K., 1994. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 2. Ambient measurements and effects of atmospheric processes. *Environmental Science & Technology* 28, 563-572.

Venkataraman, C., Thomas, S. and Kulkarni, P., 1999. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons-gas/particle partitioning to urban aerosols. *Journal of Aerosol Science* 30, 759-770.

Yaffe, D.,Cohen, Y.,Arey, J. and Grosovsky, A. J., 2001. Multimedia analysis of PAHs and nitro-PAH daughter products in the Los Angeles basin. Risk Analysis 21, 275-294.

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), HAP nitrés et HAP oxygénés dans l'air ambiant de la région de Marseille (Sud de la France). Partie 1 : concentrations et sources

A. Albinet, E. Leoz-Garziandia, H. Budzinski, E. Villenave

Soumis à Science of the Total Environment

Résumé

Les concentrations atmosphériques (phases gazeuse et particulaire) de 16 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), 17 HAP nitrés (NHAP) et 9 HAP oxygénés (OHAP) ont été mesurées sur trois sites (urbain, péri-urbain et rural) dans la région de Marseille (Sud de la France) durant le mois de Juillet 2004. Compte tenu du potentiel cancérigène et mutagène de ces classes de composés, la détermination de leurs concentrations dans l'air ambiant est essentielle. Les niveaux de concentration des OHAP déterminés lors de ces prélèvements sont du même ordre de grandeur que ceux des HAP alors que les niveaux de concentration des NHAP sont de 1 à 2 ordres de grandeurs inférieurs. Les OHAP les plus abondants, représentant environ 60 et 20% de la concentration totale en OHAP, sont la 9-fluorénone et la 9,10-anthraquinone. Les 1- et 2-nitronaphtalène sont les deux NHAP les plus abondants et représentent 30-50% et 15-30% de la concentration totale en NHAP. Les niveaux de concentrations des NHAP et des OHAP sont représentatifs des caractéristiques des sites de prélèvements. L'étude de rapports spécifiques de sources (2-nitrofluoranthène/1-nitropyrene) montre clairement que les sources de NHAP primaires sont prépondérantes sur les sites urbains et péri-urbains alors que la formation des NHAP secondaires par réaction en phase gazeuse est majoritaire sur le site rural. L'étude des sources des NHAP et OHAP suggère que les véhicules essence sont une source importante de ce type de composés dans l'air ambiant alors que les composés tels que le 1-nitropyrene, 2-nitrofluorène, 6-nitrochrysène et benz[a]anthracène-7,12-dione sont principalement émis par les véhicules diesel. Enfin, la 9,10-anthraquinone présente une double origine : primaire diesel et formée par photochimie. La formation de la 9,10-anthraquinone par ozonation de l'anthracène a clairement été démontrée sur le site rural. Afin de discriminer le moment où les OHAP sont produits (avant ou au cours du prélèvement), il sera nécessaire de poursuivre les travaux de recherche sur la formation de ces composés.

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs),
nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient
air of the Marseilles area (South of France). Part 1:
concentrations and sources

Alexandre Albinet ^{*1}, Eva Leoz-Garziandia ^{*1}, H       Budzinski ², Eric Villenave ³

¹ Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), Parc technologique Alata BP2,
60550 Verneuil en Halatte, France

² *Laboratoire de Physico-& Toxic Chimie des systèmes naturels (LPTC), UMR 5472 CNRS, Université
Bordeaux 1, 33405 Talence, France*

³ *Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM), UMR 5803 CNRS, Université Bordeaux 1, 33405 Talence, France*

* Corresponding authors. Tel: +33 3 44 55 64 59, Fax: +33 3 44 55 63 02

E-mail addresses: alexandre.albinet@gmail.com (Alexandre Albinet), eva.leoz@ineris.fr (Eva Leoz-Garziandia)

Submitted to Science of the Total Environment

Abstract

Ambient measurements (gas + particle phases) of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 17 nitrated PAHs (NPAHs) and 9 oxygenated PAHs (OPAHs) were carried out during July 2004 on three different sites (urban, sub-urban and rural) in the region of Marseilles (South of France). Atmospheric concentrations of these classes of polyaromatics are great of interest because of their high potential mutagenicity and carcinogenicity. OPAH concentrations were of the same order of magnitude as those of PAHs while NPAHs concentrations were one to two orders lower. 9-Fluorenone and 9,10-anthraquinone were the most abundant OPAHs, accounting for about 60% and 20% of the total OPAH concentration. Respectively 1- and 2-nitronaphthalene were the most abundant NPAHs and were accounting for about 30-50% and 15-30% of the total NPAH concentration. NPAHs and OPAHs concentration levels were consistent with the characteristics of the sampling sites. Study of source specific ratios (2-nitrofluoranthene/1-nitropyrene) clearly showed those primary NPAH sources influence the urban and sub-urban sites whereas production of secondary NPAHs by gas phase reactions was prevalent at the rural site. The study of NPAH and OPAH sources suggested that gasoline engines were an important source of such compounds whereas the dominant source of 1-nitropyrene, 2-nitrofluorene, 6-nitrochrysene and benz[a]anthracene-7,12-dione seems to be diesel vehicles. Finally, 9,10-anthraquinone presents a double origin: primary diesel emission and photochemical processes. Formation of 9,10-anthraquinone from anthracene ozonation was clearly shown at the rural site. Further investigations will be necessary in order to discriminate when (before or during the sampling) the OPAHs are formed.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons; Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons; Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons; Atmospheric pollution

1. Introduction

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous environmental contaminants. In the atmosphere, they are released as by-products from the incomplete combustion or pyrolysis of organic matter and fossil fuel. They have been intensively these last 30 years studied because of their potential carcinogenic and/or mutagenic properties (IARC, 1987).

PAH derivatives containing nitro or oxygen groups [i.e. nitrated PAHs (NPAHs) and oxygenated PAHs (OPAHs), respectively] have been recognized as direct acting mutagens and carcinogens (Durant et al., 1996; Durant et al., 1998; Hannigan et al., 1998; Lewtas et al., 1990; Pedersen et al., 2004; Pedersen et al., 2005; Schuetzle, 1983). As PAHs they are also formed during combustion processes or, in the atmosphere, by both gas and heterogeneous reactions of PAHs induced by atmospheric oxidants (OH, NO₃, O₃) (Arey et al., 1986; Atkinson et al., 1989; Atkinson et al., 1990; Atkinson and Arey, 1994; Barbas et al., 1996; Environmental Health Criteria (EHC) 229., 2003; Helmig and Harger, 1994; Perraudin et al., submitted for publication (2006); Sasaki et al., 1997).

However, atmospheric sources (primary or secondary) and concentrations of these PAHs derivatives are not yet well documented.

Several monitoring campaigns in various regions, such as Roma, Milano, Napoli (Italy), São Paulo (Brazil) (Ciccioli et al., 1995; Ciccioli et al., 1996), Birmingham (England) (Dimashki et al., 2000), København (Denmark) (Feilberg et al., 2001; Feilberg and Nielsen, 2001), München (Germany) (Schnelle-Kreis et al., 2001), Athína (Greece) (Marino et al., 2000), Barcelona (Spain) (Bayona et al., 1994), Kanazawa (Japan) (Hayakawa et al., 2002), Baltimore (Bamford and Baker, 2003), Los Angeles (Reisen and Arey, 2005), Houston (Wilson et al., 1995) (USA) have already demonstrated the existence of NPAHs in the atmosphere and have proposed different mechanisms explaining their formation. Furthermore, most of the studies concerning NPAHs focus on a limited number of compounds (generally

nitrofluoranthene and nitropyrene isomers) and solely in the particulate phase. To the best of our knowledge, only Bamford and Baker (Bamford and Baker, 2003) have performed an extensive study considering a large variety of NPAHs in both gas and particulate phases.

The number of studies concerning OPAHs is much more limited. Several OPAHs have been identified in ambient air samples but they still have not been quantified (Alastair et al., 1995; Bodzek et al., 1993; König et al., 1983; Oda et al., 1998; Ramdhal, 1983). The only quantified and identified OPAHs are all very different, from ketones to dione (Allen et al., 1997; Feilberg et al., 2001; Fraser et al., 1998; Leoz-Garziandia et al., 2000; Ligocki and Pankow, 1989; Liu et al., 2006; Maria del Rosario Sienra, 2006; Niederer, 1998; Nielsen et al., 1999; Schnelle-Kreis et al., 2001; Tsapakis et al., 2002; Yassaa et al., 2001). OPAHs source studies in real atmosphere are quasi non existent in the literature (Feilberg et al., 2001; Liu et al., 2006; Nielsen et al., 1999; Schnelle-Kreis et al., 2001). On the other hand, their formation pathways have already been studied in laboratory (Barbas et al., 1996; Bunce et al., 1997; Esteve et al., 2003; Perraudin et al., submitted for publication (2006)).

The main objectives of this study were to characterize the NPAHs and OPAHs in both the gas and particulate phases in three different sites in the Marseilles area, and to identify the main primary and/or secondary sources of these contaminants. Marseilles (South of France) is an important city (around 1 million inhabitants) of the Mediterranean area characterised by an important solar irradiation, a heavy traffic and several industrial activities. Sampling locations were chosen according to their potentially important O₃ and NO_x concentrations, in order to make possible secondary formation of such compounds. Others atmospheric constituents, such as O₃, NO, NO₂, PM₁₀ and PM_{2.5} were recorded (not at all sampling sites) in order to investigate their correlations with PAHs, NPAHs and OPAHs concentrations.

2. Methods

2.1. Sampling sites and meteorological conditions

Measurements were carried out in the Marseilles area from Thursday 07/22/2004 to Thursday 07/29/2004. These 7 days were characterised by high temperatures (averaging 26 to 32°C) and intermediate O₃ concentrations (from 66 to 130 µg m⁻³). No precipitation occurred during the entire duration of the campaign. Three different types of sites (urban, sub-urban and rural) were instrumented for the sampling of PAHs and their derivatives (Fig. 1). The urban sampling site (43°18'20"N, 5°23'40"E, 64 m.a.s.l.) was installed downtown in a park named "Cinq Avenues", away from direct emissions of PAHs. Samplers were located on the roof of the Observatory of Marseilles. The downwind sub-urban site (43°17'17"N, 5°30'42"E, 72 m.a.s.l.) was located in the city of "La Penne sur Huveaune" (6 000 inhabitants), distant from direct vehicular sources but close (<1 km) to a Rilsan®'s factory (polyamide from castor oil, Atofina). Samplers were installed on the roof of the municipal stadium. The rural site (43°19'45"N, 5°43'4"E, 701 m.a.s.l.) was located in the massif of "La Sainte-Beaume" in the village of "Plan d'Aups" Sainte-Baume (800 inhabitants), about 30 km from the urban areas of Marseilles, Aix en Provence and Toulon. The sampling site was located in the upper part of the village, far from local sources. The surroundings of the station are covered by typical Mediterranean vegetation.



Fig. 1. Sampling sites location.

2.2. Sample collection

Both ambient air particulate (on quartz filter, Schleicher & Schuell, $\varnothing=150$ mm) and gas (on PUF polyurethane foams, Tisch Environmental, 79 mm long) phases were sampled using modified high volume samplers equipped with PM_{10} head (Megatec Digitel DA-80, $30\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$) in order to determine parent PAHs and PAH derivatives concentrations. Prior to sampling, quartz fiber filters were calcined at 500°C during 12 h to remove any organic compounds that may be present on the filters. PUF were pre-washed with dichloromethane using pressurised liquid extraction (PLE; Dionex trade name ASE for accelerated solvent extraction) with a Dionex ASE 300 system (90°C , 100 bars, heat time at 5 min, static time at 5 min, 3 cycles). Samplings were performed every 12 h (starting at 08:00 local time). After collection, filters were stored at -18°C in individual pre-washed glass Petri dishes. PUF were also stored with

their glass holder at -18°C. All samples were wrapped in aluminium foil and placed in opaque reclosable poly bags.

NO_x (NO and NO₂), O₃, PM₁₀ and PM_{2.5} measurements were performed by AIRMARAIX, the local air quality network, with a 15 min time resolution (Environnement S.A. AC31M; Environnement S.A. 0341M; R&P TEOM 1400A, PM₁₀ and PM_{2.5} head; respectively). All measurements were performed at the urban site. PM₁₀ and PM_{2.5} were not available at the sub-urban site and only O₃ was measured at the rural site.

2.3. Sample extraction and analysis

The complete PAH, NPAH and OPAH analytical procedures are presented in detail elsewhere (Albinet et al., 2006). Briefly, filters and PUF were extracted with dichloromethane using Dionex ASE 200 and ASE 300 systems, respectively. Extracts were divided into two fractions. The first one, being used for the determination of PAH concentrations and the second one for the NPAH and OPAH quantification. Both fractions were evaporated under a nitrogen stream (Zymark Turbovap II) down to a volume of 500 µl and adjusted to 1 ml with acetonitrile (PAHs) or dichloromethane (NPAHs and OPAHs). 16 PAHs (see Table1) were quantified using HPLC with fluorescence/UV detection with a ternary elution gradient (methanol, water, acetonitrile). Two analytical systems were used for the determination of PAH concentrations. The first one was used for high concentration levels (Varian 9012 LC pump, Varian 9075 fluorescence detector, Varian 310 UV detector) and the second one, for very low concentration levels (Dionex P580 pump, Dionex RF200 fluorescence detector, Dionex UVD1705 UV detector). Two reversed-phase columns (Supelco Supercosil LC-PAH C18, 250 mm × 4.6 mm × 5 µm and Alltech Alltima C8, 250 mm × 4.6 mm × 5 µm) connected in series were used in order to have a better separation of PAHs. NPAH and OPAH concentrations were determined simultaneously using gas chromatography-mass spectrometry

with negative ion chemical ionisation (GC/NICI-MS) and selective ion monitoring mode (SIM). Analyses were performed using a Perkin-Elmer Clarus 500 gas chromatograph coupled to a Perkin-Elmer Turbomass Gold mass spectrometer. The column used was a 5% phenyl-substituted methylpolysiloxane (DB-5MS, 30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 µm film thickness, J&W Scientific, USA). The method included a liquid chromatography purification procedure on solid phase extraction (SPE) cartridges (alumina and silica). A total of 17 NPAHs and 9 OPAHs were quantified (see Table1).

3. Results and discussion

3.1. OPAH and NPAH concentrations

Table 1 presents all the OPAH and NPAH (filter + PUF) concentrations measured at the three instrumented sites. This table also presents, when available, the average temperature, and the NO, NO_x, O₃, PM₁₀, PM_{2.5} and each individual PAH concentrations.

As it can be noted, NPAH and OPAH concentrations are consistent with the characteristics of the sampling sites (urban, sub-urban and rural) with the highest concentrations measured for the sampling stations close to car engine emissions. Concentrations of individual compounds show large daily basis variations related to their sources and sinks.

OPAH concentration levels are of the same order of magnitude as PAHs while NPAH concentrations are one to two orders of magnitude lower. Among all the 17 NPAHs and 9 OPAHs measured, only 1,4-anthraquinone was not detected in all samples either in gas or in the particulate phases. 9-Fluorenone and 9,10-anthraquinone were the most abundant OPAHs quantitatively measured at the three sites and accounting respectively for about 60% and 20%

of the total OPAH concentration. The lightest NPAHs, namely 1- and 2-nitronaphthalene, were the most abundant NPAHs. They account respectively for about 30-50% and 15-30% of the total NPAH concentration.

The OPAH concentrations measured at the urban and the sub-urban sites were similar to those already reported in previous studies for comparable sampling seasons (summer or spring) and site characteristics (urban) (Allen et al., 1997; Fraser et al., 1998; Leoz-Garziandia et al., 2000; Maria del Rosario Sienra, 2006; Tsapakis et al., 2002; Wilson et al., 1995; Yassaa et al., 2001). However, OPAH concentrations determined by Allen et al. (Allen et al., 1997) at Boston in particulate phase, are 10 times higher than those reported here. In all previous studies, 9-fluorenone and 9,10-anthraquinone are also the major measured OPAHs.

Atmospheric concentrations of NPAHs such as, 1-, 2-nitronaphthalene, 2+3-nitrofluoranthene, 1- and 2-nitropyrene for the urban and sub-urban sites were similar to those reported in Roma (Ciccioli et al., 1995; Ciccioli et al., 1996), Athína (Marino et al., 2000), Barcelona (Bayona et al., 1994) and Los Angeles (Reisen and Arey, 2005) at similar sampling seasons. Nevertheless, except for 9-nitroanthracene and 2+3-nitrofluoranthene, individual total NPAH concentrations are 2 to 30 times higher (for 3-nitrophenanthrene and 1-nitronaphthalene, respectively) than those reported by Bamford and Baker (Bamford and Baker, 2003) for comparable sampling conditions in Baltimore (Summer; urban and sub-urban sites).

Table 1

Total (filter + PUF) PAH, OPAH, NPAH concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) and associated particulate fraction, T ($^{\circ}\text{C}$), NO, NO_x, PM₁₀, PM_{2.5} and O₃ concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) for the three instrumented sites

	“5 avenues” (urban) (n=12)		“Penne” (sub-urban) (n=14)		“Plan d’Aups” (rural) (n=14)	
	<i>Mean (min-max)</i>	<i>% Filter</i>	<i>Mean (min-max)</i>	<i>% Filter</i>	<i>Mean (min-max)</i>	<i>% Filter</i>
T ($^{\circ}\text{C}$)	32 (25-40)	-	29 (21-37)	-	26 (17-36)	-
NO ($\mu\text{g m}^{-3}$)	3 (0-11)	-	8 (3-15)	-	-	-
NO _x ($\mu\text{g m}^{-3}$)	22 (8-44)	-	20 (3-35)	-	-	-
PM ₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	42 (24-67)	-	-	-	-	-
PM _{2.5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	24 (13-35)	-	-	-	-	-
O ₃ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	66 (13-106)	-	81 (14-152)	-	130 (96-168)	-
PAHs ($\mu\text{g m}^{-3}$)						
Acenaphthene	85 (0-410)	5%	nd ^d	-	nd	-
Fluorene	1 098 (272-2 707)	1%	206 (0-1 662)	0%	459 (0-5 167)	0%
Phenanthrene	8 470 (3 482-15 287)	2%	2 033 (0-8 619)	3%	570 (7-1,695)	4%
Anthracene	767 (3-4 343)	1%	2 (0-13)	100%	998 (0-6 595)	0%
Fluoranthene	3 488 (2 104-4 826)	7%	891 (360-2 429)	9%	1,001 (402-3 907)	3%
Pyrene	5 832 (379-18 169)	3%	604 (267-1 484)	15%	12 777 (687-27 414)	0%
B[a]A	77 (18-157)	- ^a	44 (0-166)	- ^a	9 (2-40)	- ^a
Chrysene	186 (77-336)	- ^a	91 (32-214)	- ^a	23 (7-69)	- ^a
B[e]P	402 (227-553)	- ^a	37 (0-113)	- ^a	33 (5-149)	- ^a
B[b]F	262 (151-366)	- ^a	115 (35-351)	- ^a	32 (9-94)	- ^a
B[k]F	83 (37-127)	- ^a	40 (13-112)	- ^a	12 (3-43)	- ^a
B[a]P	100 (41-165)	- ^a	58 (18-152)	- ^a	18 (4-89)	- ^a
D[a,h]A	21 (10-41)	- ^a	10 (0-29)	- ^a	5 (0-31)	- ^a
B[g,h,i]P	232 (69-461)	- ^a	133 (48-380)	- ^a	25 (9-92)	- ^a
In[1,2,3,c,d]P	193 (73-274)	- ^a	87 (19-223)	- ^a	30 (9-126)	- ^a
Coronene	149 (39-288)	- ^a	69 (25-183)	- ^a	13 (5-41)	- ^a
OPAHs ($\mu\text{g m}^{-3}$)						
1-Naphthaldehyde	484 (0-1 470)	1%	814 (109-2 134)	24%	184 (0-434)	9%
9-Fluorenone	3 577 (1 419-6 908)	4%	2 157 (190-5 275)	5%	888 (386-1 249)	1%
9-Phen ^b	89 (49-183)	48%	50 (10-111)	41%	7 (2-21)	50%
9,10-Anthraquinone	1 398 (378-2 570)	60%	774 (73-2 790)	41%	176 (42-452)	43%
Benzo[a]fluorenone	247 (134-429)	75%	113 (32-254)	82%	31 (12-112)	36%
Benzo[b]fluorenone	152 (80-272)	95%	82 (17-191)	96%	15 (7-40)	67%
Benzanthrone	219 (107-543)	100%	144 (24-486)	95%	18 (4-62)	92%
B[a]A-7,12-dione ^c	120 (58-232)	100%	60 (11-195)	95%	11 (5-27)	94%
NPAHs ($\mu\text{g m}^{-3}$)						
1-Nitronaphthalene	208.4 (3.2-493.6)	2%	176.0 (1.6-600.5)	2%	9.7 (0.0-38.7)	4%
2-Nitronaphthalene	119.7 (0.9-245.8)	1%	82.6 (3.4-334.0)	2%	8.9 (0.8-25.0)	2%
2-Nitrofluorene	21.4 (0.1-92.9)	100%	5.3 (0.0-24.4)	39%	1.4 (0.0-8.4)	100%
9-Nitroanthracene	106.7 (56.6-227.7)	48%	28.1 (6.7-91.4)	46%	1.6 (0.2-9.8)	49%
9-Nitrophenanthrene	8.7 (0.7-47.6)	5%	2.6 (0.2-12.0)	85%	0.2 (0.0-0.7)	27%
3-Nitrophenanthrene	13.7 (6.7-27.6)	20%	4.9 (0.7-14.0)	36%	0.3 (0.1-1.4)	42%
2+3-Nitrofluoranthene	89.9 (37.6-229.3)	98%	23.8 (3.4-79.7)	96%	2.8 (1.2-8.1)	100%
4-Nitropyrene	1.4 (0.7-2.6)	100%	0.6 (0.1-1.2)	85%	0.0 (0.0-0.1)	100%
1-Nitropyrene	60.7 (14.9-222.1)	100%	7.9 (1.1-16.4)	91%	0.6 (0.0-3.1)	100%
2-Nitropyrene	33.6 (12.5-69.8)	100%	10.4 (0.6-35.1)	99%	1.6 (0.2-4.5)	74%
7-Nitrobenz[a]anthracene	3.8 (0.2-9.9)	100%	2.0 (0.0-13.0)	100%	0.0 (0.0-0.2)	100%
6-Nitrochrysene	33.1 (0.1-147.5)	100%	0.7 (0.0-4.4)	100%	0.3 (0.0-2.5)	100%
1,3-Dinitropyrene	0.3 (0.0-0.7)	100%	0.2 (0.0-0.6)	100%	0.0 (0.0-0.2)	100%
1,6-Dinitropyrene	nd	-	nd	-	0.0 (0.0-0.0)	-
1,8-Dinitropyrene	2.5 (0.5-8.7)	100%	1.1 (0.2-2.9)	100%	0.2 (0.0-0.9)	100%
6-Nitrobenzo[a]pyrene	5.9 (0.2-35.6)	100%	0.9 (0.0-3.4)	100%	0.0 (0.0-0.3)	100%

^a cannot be determined (interferences due to PUF deterioration); ^b 9-phenanthrenecarboxaldehyde; ^c Benz[a]anthracene-7,12-dione; ^d not detected

3.2. NPAH and OPAH gas/particle partitioning

In general, the fraction of OPAHs and NPAHs associated with the particulate phase is strongly depending on the molecular weight. As in previous reported studies (Atkinson and Arey, 1994; Bamford and Baker, 2003; Fraser et al., 1998; Leoz-Garziandia et al., 2000; Liu et al., 2006; Reisen and Arey, 2005; Wilson et al., 1995), the lightest compounds (1-naphthaldehyde to 9,10-anthraquinone for OPAHs; 1- and 2-nitronaphtalene for NPAHs) were detected mainly in the gas phase (>50%). More than 90% of the compounds with a number of aromatics cycles ≥ 4 were detected in the particulate phase in all samples. Despite similar ambient temperatures (26 to 32 °C), the partitioning of NPAHs such as the 2-nitrofluorene and the nitrophenanthrene isomers (3 aromatics cycles) measured in the particulate phase presents strong variations between the sampling sites. For instance, 2-nitrofluorene is essentially associated to particles at both urban and rural sites whereas it is associated to the gas phase at the sub-urban site. The variability of the different sources associated with each individual NPAHs could explain these partitioning variations. The same hypothesis may explain the partitioning dissimilarities of benzo[a]fluorenone and benzo[b]fluorenone according to the sampling locations. Finally, 9-nitroanthracene is equally distributed between both phases for all sampling sites.

3.3. NPAHs: gas phase formation vs. direct sources

Some source specific ratios of NPAHs were investigated in order to assess the relative importance of primary sources versus secondary sources arising from PAH atmospheric degradation for the three sampling sites. The ratio of 2-nitrofluoranthene on 1-nitropyrene (2-NF/1-NP) concentrations is generally used to evaluate the relative contribution of both types of sources (Bamford and Baker, 2003; Ciccioli et al., 1989; Ciccioli et al., 1996; Feilberg and

Nielsen, 2001; Marino et al., 2000; Zielinska et al., 1989a). 2-NF is only produced from the gas phase reaction between fluoranthene and NO₂ initiated by OH during the day and initiated by NO₃ during the night (Arey et al., 1986; Atkinson et al., 1987). 1-NP is strictly arising from direct emissions (it has never been observed to result from any known gas phase reaction) (Arey, 1998; Nielson, 1984; Paputa-Peck et al., 1983). Assuming reasonably for 2-NF and 1-NP the same removal rates and the same photolysis rates (Fan et al., 1996b; Feilberg and Nielsen, 2000; Kamens et al., 1994), a value for the 2NF/1NP ratio less than five shows the relative extent of primary emission sources whereas a ratio value larger than five will highlight the importance of the secondary formation of NPAHs (Ciccioli et al., 1996). Fig. 2 presents the observed 2+3-NF/1-NP ratios at the three instrumented sites. It should be noted that the separation of both isomers of nitrofluoranthene (2- and 3-nitrofluoranthene) could not be achieved on the 5% phenyl-substituted methylpolysiloxane phase (DB5-MS) used in this study. Considering the relative low proportion of 3-nitrofluoranthene reported in other previous studies [$< 1\%$ in (Bamford and Baker, 2003; Zielinska et al., 1989b) and $< 50\%$ in (Feilberg et al., 2001)], it was finally decided to use the 2+3-NF/1-NP ratio with care by fixing here the upper limit at 10 instead of 5. Indeed, the urban and sub-urban sites are clearly influenced by the primary NPAH sources (ratio < 10) whereas “Plan d’Aups” (the rural site) shows an evidence for the production of secondary NPAHs by gas phase reactions (ratio > 10).

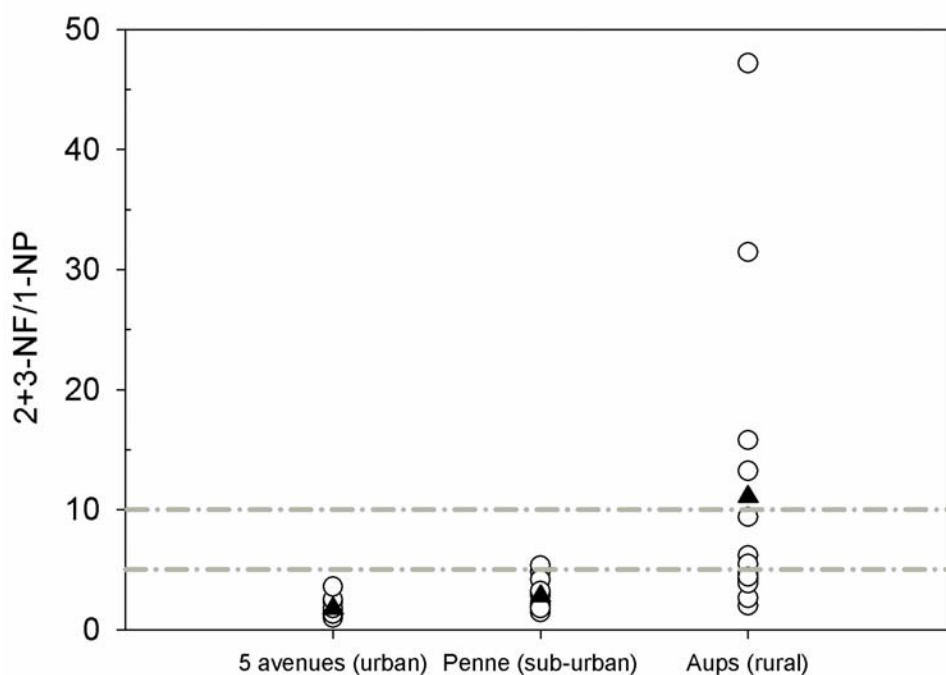


Fig. 2. 2+3-Nitrofluoranthene/1-nitropyrene concentration ratios (2+3-NF/1-NP) for air samples collected in Marseilles area at the “5 avenues”, “Penne sur Huveaune” and “Plan d’Aups” sites. Black triangles represent the average ratios.

The 2-NF/2-NP concentration ratio (2-nitrofluoranthene/2-nitropyrene) is usually used to evaluate the occurrence and the importance of the gas phase production of NPAHs from OH and/or NO_3 initiated oxidation pathways (Arey et al., 1989; Atkinson and Arey, 1994; Zielinska et al., 1989a). 2-NF is the major NPAH product of the gas phase reaction of fluoranthene with OH (Arey et al., 1986) and the only nitrofluoranthene formed from the NO_3 initiated reaction (Zielinska et al., 1986). 2-nitropyrene is the only nitropyrene formed from the reaction with OH but is not formed from the gas phase reaction of pyrene with NO_3 (Arey et al., 1986; Atkinson et al., 1990; Zielinska et al., 1986). Ratios close to 10 indicate day-time OH reactions, and ratios > 100 rather suggest night-time NO_3 formation pathways. At “Plan d’Aups”, the 2-NF/2-NP ratio value [average ratio ($\pm 1\sigma$) = 3.7 (± 4.4)] is consistent with the

day-time OH reaction as the dominant gas phase formation pathway compared to the NO_3 initiated reaction.

Focusing on the study of the 2+3-NF and 1-NP concentrations at the same site, an important co-evolution of these compounds during the sampling week ($r=0.83$, $P<0.05$) can be observed. The same phenomenon, but lightly shifted is observed between the variations of the 2+3-NF/1-NP ratio and the 1-NP concentrations (Fig. 3). These observations suggest an external contribution secondary NPAHs at this site (higher values of the 2+3-NF/1-NP ratio and lower 1-NP concentrations) with the simultaneous existence of local NPAH sources ([2+3-NF] and [1-NP] correlation). A thorough study of the highest 2+3-NF/1-NP ratio values (>10) compared with the wind directions observed during the campaign period, shows that the external contribution of the secondary NPAHs would come from the urban areas of Marseilles (SW) and Aix en Provence (NW) (Fig. 1 and 3). This result is consistent with the observations already made by Marinoni et al. at the same place during ESCOMPTE research program (Marinoni et al., 2005). By contrast, at the urban and sub-urban sites, the 2+3-NF/1-NP ratio is fairly constant and below 5, and the 1-NP and 2+3-NF concentration evolutions are well correlated ($r=0.93$ and 0.76 , $P<0.05$), confirming the primary origin of the measured NPAHs by the proximity of the emissions sources.

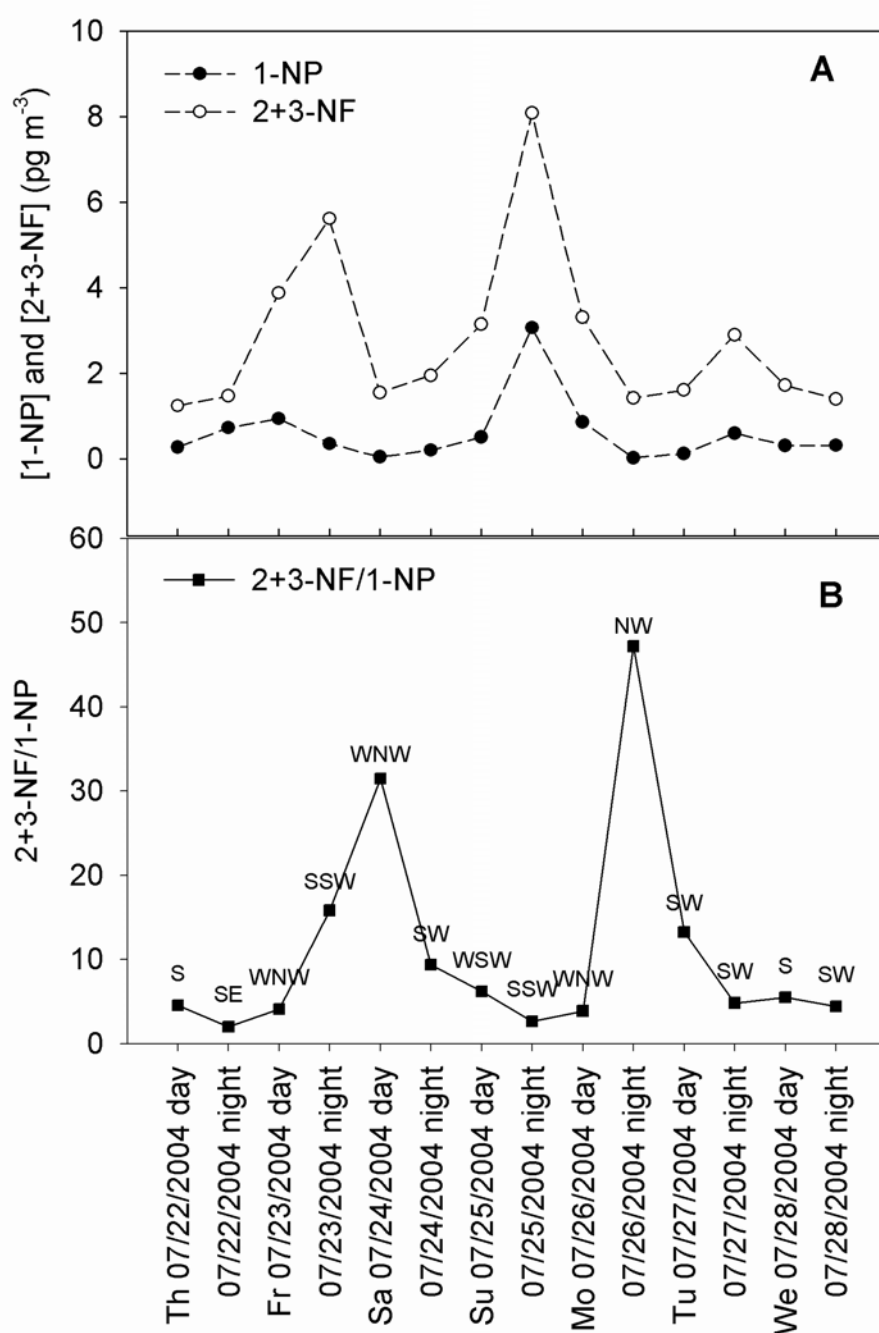


Fig. 3. A: Weekly variations of 1-NP and 2+3-NF concentrations and the 2+3-nitrofluoranthene/1-nitropyrene concentration ratio (2+3-NF/1-NP), at the rural site of “Plan d’Aups”. B: Directions of the prevalent winds are presented for comparison and discussion.

3.4. Source apportionment of NPAHs

To assess NPAH source distribution, relationships between ambient NPAH concentrations and NO, NO_x, O₃, PM₁₀ and PM_{2.5} were investigated. The correlation between some NPAHs and more specially those considered as source tracers such as 1-NP (direct emission), 2-NP and 2+3-NF (secondary compounds), were also studied.

At the urban site of “5 avenues”, except for a few compounds such as 1- and 2-nitronaphthalene (1-NN and 2-NN), 9-nitroanthracene (9-NA), 7-nitrobenz[a]anthracene (7-NB[a]A) and 3-nitrophenanthrene (3-NPh), no significant correlation was observed between individual NPAH and NO, NO_x, O₃, PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations (Table 2). The lack of significant positive correlations between direct emission tracers (1-NP, predominantly diesel engines) and NO and NO_x may be due to the large contribution of gasoline emissions to the NO and NO_x levels measured at this site compared to diesel sources. Indeed, the gasoline influence is confirmed by the strong correlation between NO ($r=0.72$), NO_x ($r=0.79$) and the ratio $\{(B[ghi]P+Cor)/\Sigma PAHp\}^1$ representative of gasoline emissions and previously used by Marchand et al. (Marchand et al., 2004) for its capacity to discriminate gasoline to diesel influences.

Therefore, the variations of the NPAH concentrations seem to be linked to changes in the gasoline source contribution ($r=0.80$, $P<0.05$), with a constant contribution from diesel sources represented by a fairly constant $(B[b]F+B[k]F)/\Sigma PAHp$ ratio.

¹ $\Sigma PAHp$: sum of filter concentrations of 10 PAHs mainly present in the particulate phase: from B[a]A to Cor

Previous studies have already shown the primary diesel sources of 1-NN, 2-NN, 9-NA, 7-NB[a]A (Bezabeh et al., 2003; Chiu and Miles, 1996; Feilberg et al., 2001; Paputa-Peck et al., 1983) whereas such compounds seem to be also emitted by gasoline engines (Table 2). The strong correlation between 3-NPh and NO and the $B[g,h,i]P+Cor)/\Sigma PAHp$ ratio lets suppose a gasoline origin of this compound at this site.

Table 2

Pearson correlations coefficients (n=12) of total (filter + PUF) concentrations of individual NPAHs with PM_{10} , $PM_{2.5}$, NO, NO_x , O_3 concentrations and with $(B[ghi]P+Cor)/\Sigma PAHp^*$ and $(B[b]F+B[k]F)/\Sigma PAHp$ ratios at the urban site of “5 avenues”

	$PM_{2.5}$	PM_{10}	NO	NO_x	O_3	$(B[ghi]P+Cor)/\Sigma PAHp$	$(B[b]F+B[k]F)/\Sigma PAHp$
1-Nitronaphthalene	0.34	-0.04	0.50	0.79	-0.78	0.81	-0.41
2-Nitronaphthalene	0.33	-0.06	0.36	0.71	-0.73	0.72	-0.34
2-Nitrofluorene	0.10	0.00	-0.16	-0.25	0.35	0.12	0.07
9-Nitroanthracene	0.44	0.22	0.66	0.53	-0.67	0.71	-0.17
9-Nitrophenanthrene	0.13	-0.23	0.03	0.45	0.07	0.11	-0.25
3-Nitrophenanthrene	0.70	0.62	0.81	0.53	-0.48	0.50	-0.32
2+3-Nitrofluoranthene	0.30	0.10	-0.15	-0.05	0.16	0.23	-0.05
4-Nitropyrene	0.25	0.35	0.56	0.13	-0.53	0.45	0.12
1-Nitropyrene	0.17	0.07	-0.11	-0.19	0.31	0.15	0.01
2-Nitropyrene	0.03	0.12	0.58	0.10	-0.59	0.21	0.31
7-Nitrobenz[a]anthracene	0.20	-0.10	0.42	0.68	-0.83	0.65	-0.23
6-Nitrochrysene	0.11	0.03	-0.15	-0.27	0.36	0.09	0.08
6-Nitrobenzo[a]pyrene	0.39	0.19	0.07	0.26	-0.55	-0.36	0.53
$(B[ghi]P+Cor)/\Sigma PAHp$	0.48	0.10	0.72	0.79	-0.60		
$(B[b]F+B[k]F)/\Sigma PAHp$	-0.27	-0.42	-0.47	-0.63	-0.27		

In bold, correlation significant at the $P < 0.05$ level (2 tailed)

In bold, underlined: no correlation was taken into account because the compound is essentially present in the gas phase (see Table 1)

* $\Sigma PAHp$: sum of filter concentrations of 10 PAHs mainly present in the particulate phase: from B[a]A to Cor

At the sub-urban site of “Penne sur Huveaune”, except for 2-nitrofluorene (2-NFluo) and 6-nitrochrysene (6-NChr), all NPAHs (and OPAHs) were significantly correlated with NO and NO_x and interrelated. NPAHs and OPAHs were also correlated with PAHs. On the other hand, no correlation was observed with PAH ratios used to discriminate source influences {i.e. (B[ghi]P+Cor)/Σ PAHp for gasoline and (B[b]F+B[k]F)/Σ PAHp) for diesel} (Marchand et al., 2004). This is explained by the very close presence of emission sources to the sampling point, emissions, which are not necessarily traffic oriented. The proximity with the Atofina plant may disturb the PAH, NPAH and OPAH chemical signatures and change the gas phase distribution, making very difficult the interpretation of the data with respect to the sources.

Despite of an evident production of secondary NPAHs at the rural site of “Plan d’Aups”, no correlation was observed between any NPAH and secondary NPAH tracers (2-NP and 2+3-NF).

At the urban site of “5 avenues” 1-NP, 2-nitrofluorene (2-NFluo) and 6-nitrochrysene (6-NChr) are strongly correlated ($r=0.99$ and 1.00 , respectively). This strong correlation is also observed at the rural site of “Plan d’Aups” (0.98 and 0.97 , respectively). Usually, 1NP is the predominant component in diesel particulate matter. However, it is not always the dominating substance. Especially in heavy-duty diesel, 2-NFluo concentration may exceed that of 1-NP by a factor of 1.8–15. When 1-NP is the dominant substance, a 2-NFluo concentration equal to 15% of that of 1-NP is commonly observed (Environmental Health Criteria (EHC) 229., 2003). Strong correlations observed in our study and the previous literature data demonstrated that 1-NP, 2-NFluo and 6-NChr are primarily emitted by diesel vehicles.

At the three investigated sites, NPAHs mostly present negative correlation coefficients with O₃ (very noticeable at the sub-urban site of “la Penne sur Huveaune”). Such negative correlations have been already observed in previous works (Bamford and Baker, 2003; Feilberg et al., 2001). Studies of reactions of NPAHs with O₃ carried out in a smog chamber concluded that such degradation may take place. While photolysis remains the main

degradation pathway for NPAHs, the reaction with O_3 could be an important night-time sink (Fan et al., 1996a; Fan et al., 1996b).

3.5. Source apportionment of OPAHs

A principal component analysis (PCA) was performed as a first approach. OPAH concentrations, some NPAH tracer concentrations and $(B[ghi]P+Cor)/\Sigma PAHp$ ratio were compared for all samples (Fig. 4 and Table 3). Prior to the PCA, each compound concentration was normalized to the total OPAH or NPAH concentration. Due to the poor quantification of the 1-naphthaldehyde (low recovery factor), it was not taken into account in the PCA.

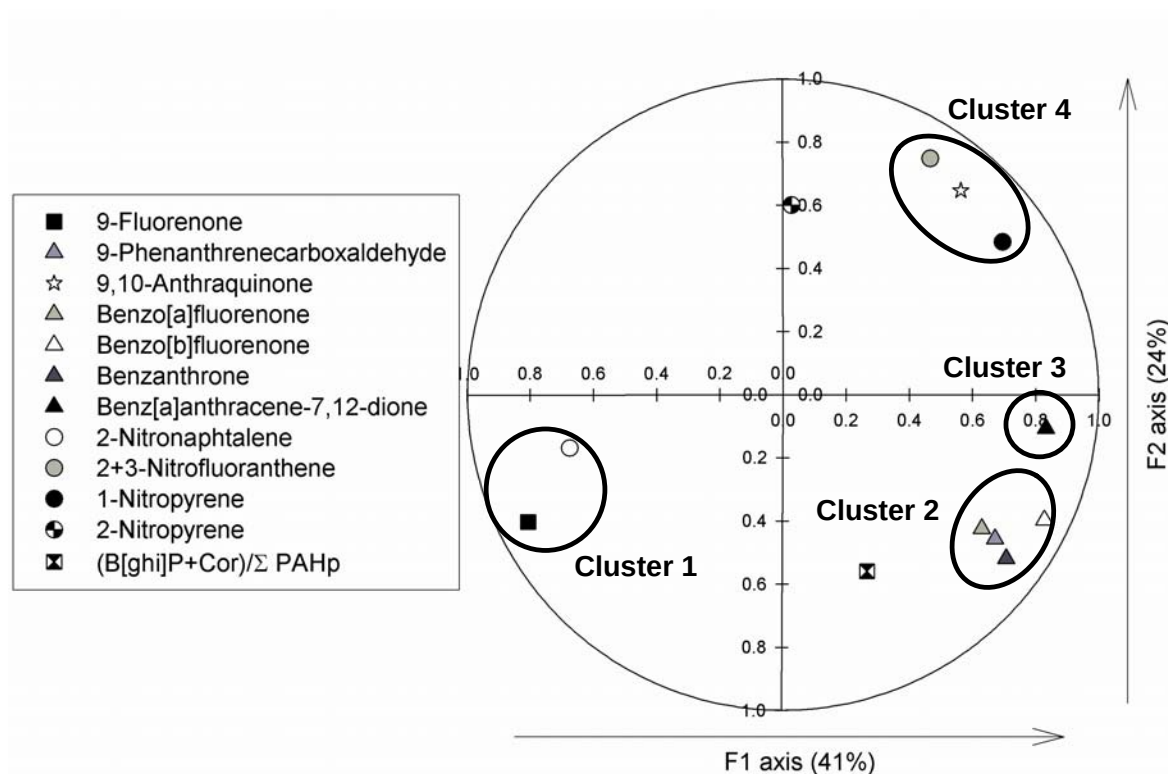


Fig. 4. Correlation circle of normalized single OPAH concentrations (filter + PUF) with normalized 2-NN, 2+3-NF, 1-NP, 2-NP concentrations (filter + PUF) and with $(B[ghi]P+Cor)/\Sigma PAHp$ ratio (all sampling sites, n=40).

Table 3

Pearson correlation coefficients (n=40) related to the Fig. 4

	2-NN	2+3-NF	1-NP	2-NP	(B[ghi]P+Cor)/ Σ PAHp
9-Fluorenone	0.47	-0.58	-0.64	-0.24	-0.13
9-phenanthrenecarboxaldehyde	-0.35	0.00	0.32	-0.26	0.46
9,10-Anthraquinone	-0.36	0.62	0.59	0.33	0.00
Benzo[a]fluorenone	-0.26	0.02	0.17	-0.10	0.12
Benzo[b]fluorenone	-0.44	0.10	0.32	-0.07	0.29
Benzanthrone	-0.37	-0.04	0.13	-0.09	0.47
Benz[a]anthracene-7,12-dione	-0.48	0.33	0.54	-0.14	0.18

In bold, correlation significant at the $P < 0.05$ level (2 tailed)

The first and the second principal components described 41% and 24% of the variability, respectively (Fig. 4). Four OPAH clusters are observed. The cluster formation as well as its position on the graph is closely related to its homogeneity with respect to potential sources or physicochemical properties.

The 9-fluorenone and to 2-nitronaphthalene cluster (cluster 1) can be explained by their largest presence in the gas phase. In addition, no significant correlations are observed with NPAH tracers and PAH source ratios, nor between 9-fluorenone concentration evolution and PM, NO and NO_x concentrations. Finally, no information could be drawn about the primary and/or secondary origin of this compound.

A second OPAH cluster was constituted by 9-phenanthrenecarboxaldehyde, benzo[a]fluorenone, benzo[b]fluorenone and benzanthrone. Strong correlations between their concentrations and that of NO suggest a primary origin of these compounds (Table 4).

Table 4

Pearson correlation coefficients (n=12) of total concentrations (filter + PUF) of OPAHs with PM₁₀, PM_{2.5}, NO, NO_x and O₃ concentrations and with (B[ghi]P+Cor)/Σ PAHp and (B[b]F+B[k]F)/Σ PAHp ratios at the urban site of “5 avenues”

	PM _{2.5}	PM ₁₀	NO	NO _x	O ₃	(B[ghi]P+Cor)/ Σ PAHp	(B[b]F+B[k]F)/ Σ PAHp
9-Fluorenone	0.40	0.10	0.34	0.20	-0.67	0.49	0.28
9-phenanthrenecarboxaldehyde	0.51	0.32	0.86	0.64	-0.50	0.79	-0.41
9,10-Anthraquinone	-0.45	0.01	-0.28	-0.54	0.42	-0.22	0.10
Benzo[a]fluorenone	0.43	0.53	0.82	0.37	-0.48	0.38	-0.18
Benzo[b]fluorenone	0.48	0.50	0.76	0.32	-0.59	0.40	-0.05
Benzanthrone	0.48	0.43	0.87	0.57	-0.81	0.58	-0.18
Benz[a]anthracene-7,12-dione	0.32	0.16	0.18	0.05	-0.21	0.29	0.11
(B[ghi]P+Cor)/Σ PAHp	0.48	0.10	0.72	0.79	-0.60	-	-
(B[b]F+B[k]F)/Σ PAHp	-0.27	-0.42	-0.47	-0.63	0.08	-	-

In bold, correlation significant at the P<0.05 level (2 tailed)

Moreover, the absence of any correlation with the 1-NP and a significant correlation between the 9-phenanthrenecarboxaldehyde and the PAH gasoline ratio (Tables 3 and 4) let suppose a probable gasoline vehicle origin of these OPAHs. In a previous study, Fielberg et al. (Feilberg et al., 2001) showed that the dominant source of benzanthrone in København center, was diesel vehicles; however it has not been clearly established in our case. The results presented in Tables 3 and 4 show a possible contribution of the gasoline vehicles to its emissions.

The proximity between the benz[a]anthracene-7,12-dione (cluster 3) and the second OPAH cluster (see Fig. 4) demonstrates a good correlation between all these compounds suggesting a primary origin. The correlation with 1-NP as well as the absence of any correlation with the PAH gasoline ratio, indicates a potential diesel origin of this compound. This hypothesis is confirmed by the strong correlation observed with 1-NP, 2-Fluo and 6-NChr (r=0.79, 0.75 and 0.77, P<0.05) at the urban site.

The 9,10-anthraquinone is part of the fourth cluster (Fig. 4) and seems to have a double-origin. It is correlated with a primary diesel compound like 1-NP and with secondary compounds such as 2+3-NF and 2-NP (Table 3). Diesel origin is confirmed by the strong correlation observed with the 1-NP, 2-NFluo and 6-NChr at the urban site of “5 avenues “ ($r=0.62, 0.67$ and $0.66, P<0.05$). The 9,10-anthraquinone is the only OPAH positively correlated with O_3 at the urban site (even though the relation is not statistically significant) (Table 4). This observation suggests the gas phase formation of 9,10-anthraquinone by the ozonation of parent PAHs. The study of Perraudin et al. (Perraudin et al., submitted for publication (2006)) in a simulated atmosphere showed that 9,10-anthraquinone and anthrone were the two major primary ozonation products of particle-bound anthracene. The formation of 9,10-anthraquinone by the ozonation of anthracene was studied at the rural site of “Plan d’Aups”. Fig. 5 shows a good correlation between the 9,10-anthraquinone and O_3 concentrations during the sampling week. Low 9,10-anthraquinone levels are in agreement with high levels of Σ PAHg+p². The absence or the low concentration levels of anthracene can explain the low levels of 9,10-anthraquinone whereas high levels of O_3 and of Σ PAHg+p are observed (07/23, 27 and 28 days).

The formation of 9,10-anthraquinone from the anthracene ozonation was clearly observed at this site. However, the next step will be the identification of when, before or during the sampling, this reaction takes place. Only one study has been carried out with ozone scrubbers dealing with the identification of secondary compounds (Liu et al., 2006); it does not allow to conclude about the origin of the reaction. Further investigations on NPAH and OPAH formations in ambient atmosphere will be clearly necessary because of their potential toxicity and the lack of data available.

² Σ PAHg+p: sum of total concentration (filter + PUF) of 6 PAHs mainly in the gas phase or partitioned between the gas and the particulate phases, from acenaphthene to pyrene.

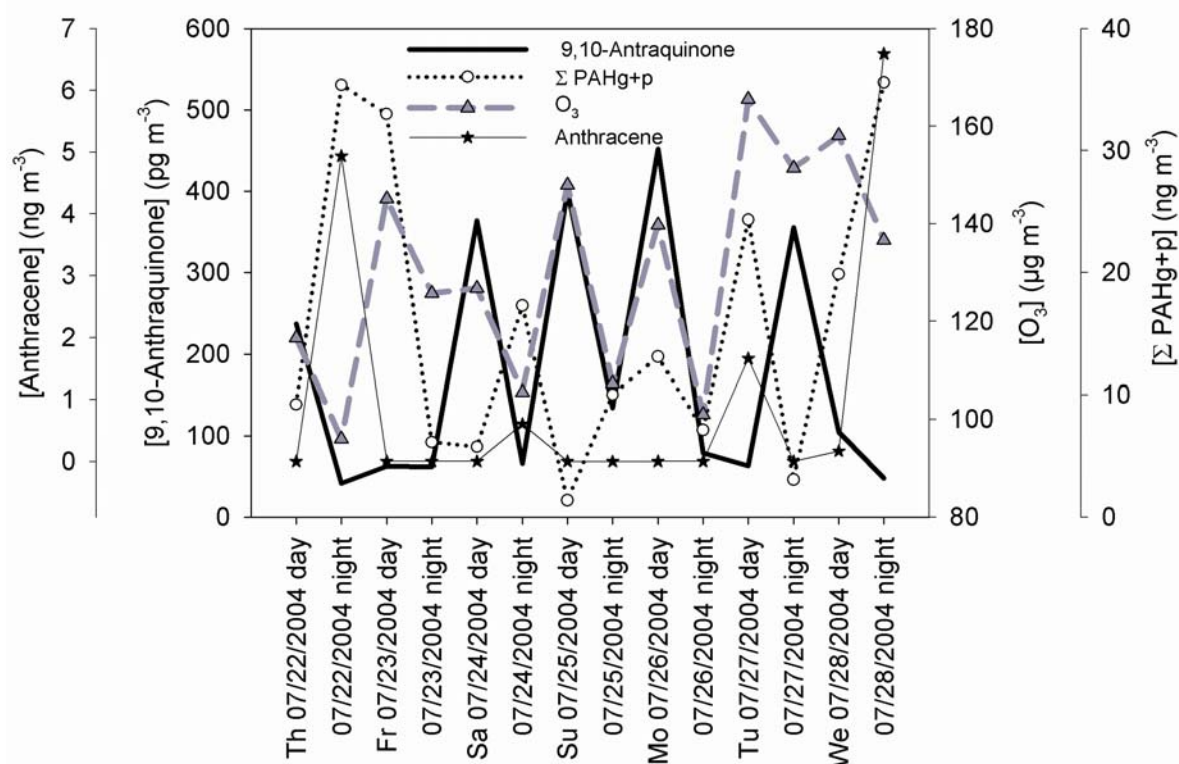


Fig. 5. Weekly evolution of 9,10-anthraquinone (pg m^{-3}), O_3 ($\mu\text{g m}^{-3}$), $\Sigma \text{PAHg+p}^*$ and anthracene (ng m^{-3}) at the rural site of “Plan d’Aups”.

* $\Sigma \text{PAHg+p}$: sum of total concentration (filter + PUF) of 6 PAHs mainly in the gas phase or partitioned between the gas and the particulate phases, from acenaphthene to pyrene.

Acknowledgements

The funding of this research was provided by the French Ministry of Ecology and Sustainable Development (MEDD) and the ADEME agency. Albinet. A. and Leoz-Garziandia E. wish to thank AIRMARAIX for NO_x , O_3 , PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ measurements and sampling site access, Yoann Fagault for his greeting in his laboratory, Nadine Guillaumet and Sébastien Fable for PAH analyses, Amandine Fievet and Cristina Alegre for PAH sampling.

References

- Alastair, C. L., Robert, E. R., Keith, D. B. and Michael, J. P. Online coupled LC-GC-ITD/MS for the identification of alkylated, oxygenated, and nitrated polycyclic aromatic compounds in urban air particulate extracts. *Environ Sci Technol* 1995; 29: 1977-1981.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E. Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation. *J Chromatogr A* 2006; 1121: 106-113.
- Allen, J. O., Dookeran, N. M., Taghizadeh, K., Lafleur, A. L., Smith, K. A. and Sarofim, A. F. Measurement of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol. *Environ Sci Technol* 1997; 31: 2064-2070.
- Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R., Winer, A. M., Ramdhal, T. and Pitts Jr, J. N. The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x. *Atmos Environ* 1986; 20: 2239-2345.
- Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R. and Aschmann, S. M. Nitroarene products from the gas-phase reactions of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radical and N₂O₅. *Int J Chem Kinet* 1989; 21: 775-799.
- Arey, J. Atmospheric reactions of PAHs including formation of nitroarenes. In: *The handbook of environmental chemistry, PAHs and related compounds*, 3, Springer-Verlag, Berlin, 1998, pp. 347-385.
- Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B., Pitts Jr, J. N. and Winer, A. M. Evidence for the transformation of polycyclic organic matter in the atmosphere. *Atmos Environ* 1987; 21: 2261-2264.

- Atkinson, R., Aschmann, S. M., Arey, J. and Carter, P. L. Formation of ring-retaining products from the OH radical-initiated reactions of benzene and toluene. *Int J Chem Kinet* 1989; 21: 801-827.
- Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B. and Aschmann, S. M. Kinetics and nitro-products of gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene, fluoranthene and pyrene. *Int J Chem Kinet* 1990; 22: 999-1014.
- Atkinson, R. and Arey, J. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environ Health Perspect* 1994; 102: 117-126.
- Bamford, H. A. and Baker, J. E. Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region. *Atmos Environ* 2003; 37: 2077-2091.
- Barbas, J. T., Sigman, M. E. and Dabestani, R. Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel. *Environ Sci Technol* 1996; 30: 1776-1780.
- Bayona, J. M., Casellas, M., Fernandez, P., Solanas, A. M. and Albaiges, J. Sources and seasonal variability of mutagenic agents in the Barcelona city aerosol. *Chemosphere* 1994; 29: 441-450.
- Bezabeh, D. Z., Bamford, H. A., Schantz, M. M. and Wise, S. A. Determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate-related standard reference materials by using gas chromatography/mass spectrometry with negative ion chemical ionization. *Anal Bioanal Chem* 2003; 375: 381-388.
- Bodzek, D., Tyrpien, K. and Warzecha, L. Identification of oxygen derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter of upper Silesia (Poland). *Int J Environ An Ch* 1993; 52: 75-85.
- Bunce, N. J., Liu, L., Zhu, J. and Lane, D. A. Reaction of naphthalene and its derivatives with hydroxyl radicals in the gas phase. *Environ Sci Technol* 1997; 31: 2252-2259.

- Chiu, C. and Miles, W. An improved method for nitro-PAH analysis. *Polycyclic Aromat Comp* 1996; 9: 307-314.
- Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Draisci, R. and Liberti, A. Evaluation of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in anthropogenic emission and air samples. *Aerosol Sci Technol* 1989; 10: 296-310.
- Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Zacchei, P. and De Castro Vasconcellos, P. The ubiquitous occurrence of nitro-PAH of photochemical origin in airborne particles. *Ann Chim* 1995; 85: 455-469.
- Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Massimiliano, F., Zacchei, P., Miguel, A. H. and Vasconcellos, P. C. Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere. *J Geophys Res* 1996; 101: 19567-19581.
- Dimashki, M., Harrad, S. and Harrison, R. M. Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. *Atmos Environ* 2000; 34: 2459-2469.
- Durant, J. L., Busby Jr, W. F., Lafleur, A. L., Penman, B. W. and Crespi, C. L. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutat Res-Gen Tox* 1996; 371: 123-157.
- Durant, J. L., Lafleur, A. L., Plummer, E. F., Taghizadeh, K., Busby, W. F. and Thilly, W. G. Human lymphoblast mutagens in urban airborne particles. *Environ Sci Technol* 1998; 32: 1894-1906.
- Environmental Health Criteria (EHC) 229. Selected nitro- and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons. WHO Library, 2003, 464 pp. http://whqlibdoc.who.int/ehc/WHO_EHC_229.pdf.
- Esteve, W., Budzinski, H. and Villenave, E. Heterogeneous reactivity of OH radicals with phenanthrene. *Polycyclic Aromat Comp* 2003; 23: 441-456.

- Fan, Z., Kamens, R. M., Zhang, J. and Hu, J. Ozone-nitrogen dioxide-NPAH heterogeneous soot particle reactions and modeling NPAH in the atmosphere. *Environ Sci Technol* 1996a; 30: 2821-2827.
- Fan, Z., Kamens, R. M., Hu, J., Zhang, J. and McDow, S. Photostability of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons on combustion soot particles in sunlight. *Environ Sci Technol* 1996b; 30: 1358-1364.
- Feilberg, A. and Nielsen, T. Effect of aerosol chemical composition on the photodegradation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Sci Technol* 2000; 34: 789-797.
- Feilberg, A., B. Poulsen, M. W., Nielsen, T. and Henrik Skov. Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark. *Atmos Environ* 2001; 35: 353-366.
- Feilberg, A. and Nielsen, T. Photodegradation of nitro-PAHs in viscous organic media used as models of organic aerosols. *Environ Sci Technol* 2001; 35: 108-113.
- Fraser, M. P., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. and Rasmussen, R. A. Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 5. C6-C22 Nonpolar and Semipolar Aromatic Compounds. *Environ Sci Technol* 1998; 32: 1760-1770.
- Hannigan, M. P., Cass, G. R., Penman, B. W., Crespi, C. L., Lafleur, A. L., Busby Jr, W. F., Thilly, W. G. and Simoneit, B. R. T. Bioassay-Directed Chemical Analysis of Los Angeles Airborne Particulate Matter Using a Human Cell Mutagenicity Assay. *Environ Sci Technol* 1998; 32: 3502-3514.
- Hayakawa, K., Tang, N., Akutsu, K., Murahashi, T., Kakimoto, H., Kizu, R. and Toriba, A. Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected in downtown and suburban Kanazawa, Japan. *Atmos Environ* 2002; 36: 5535-5541.
- Helmig, D. and Harger, W. P. OH radical-initiated gas-phase reaction products of phenanthrene. *The Science of the Total Environment* 1994; 148: 11-21.

- IARC. Overall evaluations of carcinogenicity an updating of IARC monographs, 1-42 (suppl 7). Lyon, 1987.
- Kamens, R. M.,Zhi-Hua, F.,Yao, Y.,Chen, D.,Chen, S. and Vartiainen, M. A methodology for modeling the formation and decay of nitro-PAH in the atmosphere. *Chemosphere* 1994; 28: 1623–1632.
- König, J.,Balfanz, E.,Funcke, W. and Romanowski, T. Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter by capillary gas chromatography and gas chromatography / mass spectrometry. *Anal Chem* 1983; 55: 599-603.
- Leoz-Garziandia, E.,Tatry, V. and Carlier, P. Sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and oxygenated PAH in diesel exhaust and ambient air. *Polycyclic Aromat Comp* 2000; 20: 245-258.
- Lewtas, J.,Nishioka, M. and Peterson, B. Bioassay directed fractionation of the organic extract of SRM 1649 urban air particulate and ambient matter. *Int J Environ An Ch* 1990; 39: 245-256.
- Ligocki, M. P. and Pankow, J. F. Measurement of gas/particle distributions of atmospheric organic compounds. *Environ Sci Techol* 1989; 23: 75-83.
- Liu, Y.,Sklorz, M.,Schnelle-Kreis, J.,Orasche, J.,Ferge, T.,Kettrup, A. and Zimmermann, R. Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivates in ambient aerosol: Evaluation of sampling artefact. *Chemosphere* 2006; 62: 1889-1898.
- Marchand, N.,Besombes, J.-L.,Chevron, N.,Masclet, P.,Aymoz, G. and Jaffrezo, J. L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns. *Atmos Chem Phys* 2004; 4: 1167-1181.
- Maria del Rosario Sienra, M. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter. *Atmos Environ* 2006; 40: 2374-2384.

- Marino, F., Cecinato, A. and Siskos, P. A. Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens. *Chemosphere* 2000; 40: 533-537.
- Marinoni, A., Laj, P., Deveau, P. A., Marino, F., Ghermandi, G., Aulagnier, F. and Cachier, H. Physicochemical properties of fine aerosols at Plan d'Aups during ESCOMPTE. *Atmospheric Research* 2005; 74: 565-580.
- Niederer, M. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and substitutes (nitro-, oxy-PAHs) in urban soil and airborne particulate by GC-MS and NCI-MS/MS. *Environ Sci Pollut Res* 1998; 5: 209-216.
- Nielsen, T., Feilberg, A. and Binderup, M. L. The variation of street air levels of PAH and other mutagenic PAC in relation to regulations of traffic emissions and the impact of atmospheric processes. *Environ Sci Pollut Res* 1999; 6: 133-137.
- Nielson, T. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward nitrating species. *Environ Sci Technol* 1984; 18: 157-163.
- Oda, J., Yasuhara, A., Matsunaga, K. and Saito, Y. Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons of the particulate accumulated in the tunnel duct of freeway and generation of their oxygenated derivatives. *Jpn J Toxicol Environ Health* 1998; 44: 334-351.
- Paputa-Peck, M., Marano, R. S., Schuetzle, D., Riley, T. L., Hampton, C. V., Prater, T. J., Skewes, L. M., Jensen, P. H., Ruehle, L. C., Bosch, L. C. and Duncan, W. P. Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate extracts by capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection. *Anal Chem* 1983; 55: 1946-1954.
- Pedersen, D. U., Durant, J. L., Penman, B. W., Crespi, C. L., Hemond, H. F., Lafleur, A. L. and Cass, G. R. Human-cell mutagens in respirable airborne particles in the northeastern United States. 1. Mutagenicity of fractionated samples. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 682-689.

- Pedersen, D. U., Durant, J. L., Taghizadeh, K., Hemond, H. F., Lafleur, A. L. and Cass, G. R. Human cell mutagens in respirable airborne particles from the Northeastern United States. 2. Quantification of mutagens and other organic compounds. *Environ Sci Technol* 2005; 39: 9547-9560.
- Perraudin, E., Budzinski, H. and Villenave, E. Identification and quantification of primary ozonation products of particulate phenanthrene and anthracene. *Atmos Environ* submitted for publication (2006).
- Ramdhal, T. Polycyclic aromatic ketones in environmental samples. *Environ Sci Technol* 1983; 17: 666-670.
- Reisen, F. and Arey, J. Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles basin. *Environ Sci Technol* 2005; 39: 64-73.
- Sasaki, J., Aschmann, S. M., Kwok, E. S. C., Atkinson, R. and Arey, J. Products of the Gas-Phase OH and NO₃ Radical-Initiated Reactions of Naphthalene. *Environ Sci Technol* 1997; 31: 3173-3179.
- Schnelle-Kreis, J., Gebefugi, I., Welzl, G., Jaensch, T. and Kettrup, A. Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmos Environ* 2001; 35: 71-81.
- Schuetzle, D. Sampling of vehicle emissions for chemical analysis and biological testing. *Environ Health Perspect* 1983; 47: 65-80.
- Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E. G., Kavouras, I. G., Koutrakis, P., Oyola, P. and von Baer, D. The composition and sources of PM_{2.5} organic aerosol in two urban areas of Chile. *Atmos Environ* 2002; 36: 3851-3863.
- Wilson, N. K., McCurdy, T. R. and Chuang, J. C. Concentrations and phase distributions of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Atmos Environ* 1995; 29: 2575-2584.

- Yassaa, N., Meklati, B. Y., Cecinato, A. and Marino, F. Organic aerosols in urban and waste landfill of Algiers metropolitan area: Occurrence and sources. *Environ Sci Technol* 2001; 35: 306-311.
- Zielinska, B., Arey, J., Atkinson, R., Ramdahl, T., Winer, A. M. and Pitts Jr, J. N. Reaction of dinitrogen pentoxide with fluoranthene. *J Am Chem Soc* 1986; 108: 4126-4132.
- Zielinska, B., Arey, J., Atkinson, R. and McElroy, P. A. Formation of methylnitronaphthalenes from the gas-phase reactions of 1- and 2-methylnaphthalene with OH radicals and N_2O_5 and their occurrence in ambient air. *Environ Sci Technol* 1989a; 23: 723-729.
- Zielinska, B., Arey, J., Atkinson, R. and Wiener, A. M. The nitroarenes of molecular weight 247 in ambient particulate samples collected in southern California. *Atmos Environ* 1989b; 23: 223-229.

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), HAP nitrés et HAP oxygénés dans l'air ambiant de la région de Marseille (Sud de la France). Partie 2 : distribution selon la taille des particules

A. Albinet, E. Leoz-Garziandia, H. Budzinski, E. Villenave

Soumis à Science of the Total Environment

Résumé

Seize Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), 17 HAP nitrés (NHAP) et 9 HAP oxygénés ont été quantifiés, sur des sites urbain et péri-urbains de la région de Marseille (Sud de la France), selon la taille des particules auxquelles ils sont associés. Les résultats obtenus montrent que les concentrations observées sur le site urbain sont deux fois plus importantes que sur le site péri-urbain. Les niveaux de concentration des OHAP déterminés lors de ces prélèvements sont du même ordre de grandeur que ceux des HAP ($0,4$ à $4,0 \text{ ng.m}^{-3}$) alors que les niveaux de concentration des NHAP sont de 1 à 2 ordres de grandeurs inférieurs (19 à 288 pg.m^{-3}). Sur les deux sites, urbain et péri-urbain, les HAP et les NHAP sont majoritairement associés aux particules fines ($D_p < 2,1 \text{ }\mu\text{m}$). Les OHAP ayant une masse moléculaire comprise entre 156 et 208 g.mol^{-1} sont répartis entre la fraction fine et large des aérosols. Les OHAP avec un poids moléculaire supérieur à 230 g.mol^{-1} sont essentiellement associés à la fraction fine de l'aérosol ($>90\%$). Les distributions en taille des HAP de faibles masses moléculaires sont bimodales alors que celles des HAP ayant un haut poids moléculaire sont unimodales. Les deux modes se trouvent dans la fraction fine de l'aérosol. Sur le site urbain, les distributions en taille des NHAP sont similaires même si le second mode des composés les plus légers est observé dans la fraction large de l'aérosol. Sur le site péri-urbain, les distributions en taille de tous les NHAP sont identiques et unimodales ($D_p = 1,0\text{-}1,7 \text{ }\mu\text{m}$). Les OHAP présentent des distributions en taille bimodales. Comme pour les HAP, les modes sont observés dans la fraction fine de l'aérosol pour les OHAP lourds tandis que le second mode des OHAP légers est décalé vers les plus grosses particules à $D_p = 3,2 \text{ }\mu\text{m}$ ou $27,1 \text{ }\mu\text{m}$. Les distributions des OHAP ayant un poids moléculaire supérieur à 230 g.mol^{-1} sont unimodales. Les OHAP sont plus fortement associés que les HAP ou les NHAP à la fraction large de

l'aérosol. La plus forte polarité de ces composés pourrait expliquer les différences de répartition observées. Finalement, la différence de source des OHAP pourrait jouer un rôle dans la différence de distribution observée entre les deux sites de prélèvements.

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs),
Nitrated PAHs and Oxygenated PAHs in ambient
air of the Marseilles area (South of France). Part 2:
aerosol size distribution

Alexandre Albinet ^{*1}, Eva Leoz-Garziandia ^{*1}, H       Budzinski ², Eric Villenave ³

¹ Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), Parc technologique Alata BP2,
60550 Verneuil en Halatte, France

² Laboratoire de Physico-& Toxicologie Chimie des systèmes naturels (LPTC), UMR 5472 CNRS, Université
Bordeaux 1, 33405 Talence, France

³ Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM), UMR 5803 CNRS, Université Bordeaux 1, 33405 Talence, France

* Corresponding authors. Tel: +33 3 44 55 64 59, Fax: +33 3 44 55 63 02

E-mail addresses: alexandre.albinet@gmail.com (Alexandre Albinet), eva.leoz@ineris.fr (Eva Leoz-Garziandia)

Submitted to Science of the Total Environment

Abstract

16 Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 17 nitrated PAHs (NPAHs) and 9 oxygenated PAHs (OPAHs) were quantified in the particle-sized aerosols of the urban and sub-urban atmospheres of Marseilles in the south of France. Concentrations measured at the urban site were two times higher than those observed at the sub-urban site. PAH and OPAH concentrations were in the same order of magnitude (0.4 to 4.0 ng m^{-3}) whereas NPAH concentrations were one to two orders of magnitude lower (19 to 288 pg m^{-3}). At both urban and sub-urban sites, PAHs and NPAHs were mainly associated with fine particles ($D_p < 2.1\text{ }\mu\text{m}$). OPAHs with molecular weights between 156 and 208 g mol^{-1} were distributed between the fine and coarse particles. OPAHs with molecular weight $>230\text{ g mol}^{-1}$ were associated primarily with the fine aerosol fraction ($>90\%$). Size distributions of low weight PAHs were bimodal whereas the distributions of high molecular weight PAHs were unimodal. Both modes were observed in the fine aerosol fraction. At the urban site, similar size distributions were observed for NPAHs even though a second mode for the lightest compounds was observed in the coarse aerosol fraction. At the sub-urban site, all NPAH size distributions were similar and unimodal ($D_p = 1.0\text{--}1.7\text{ }\mu\text{m}$). The OPAHs were also distributed according to bimodal distributions. Modes were observed in the fine aerosol fraction for high molecular weight OPAHs like for PAHs and the second mode of low molecular weight OPAHs was shifted to the larger particles with peaks at $D_p = 3.2\text{ }\mu\text{m}$ or $27.1\text{ }\mu\text{m}$. Distributions of OPAHs with molecular weight $>230\text{ g mol}^{-1}$ were unimodal. OPAHs were associated to a greater degree than PAHs or NPAHs with coarse aerosol fraction. Higher polarity of these compounds could explain the observed partitioning disparities. Finally, differences of OPAH sources could account for the differences observed between the two sampling sites.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons; Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons; Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons; Size distribution; Atmospheric pollution

1. Introduction

Atmospheric particulate matter (PM) contains various carcinogenic and mutagenic compounds. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs (NPAHs) and oxygenated PAHs (OPAHs) are typical indirect- and direct-acting mutagenic compounds in particulate matter (Durant et al., 1996; Durant et al., 1998; Hannigan et al., 1998; IARC, 1987; Lewtas et al., 1990; Pedersen et al., 2004; Pedersen et al., 2005; Schuetzle, 1983). PAHs are emitted directly from combustion whereas NPAHs and OPAHs are both primary emitted and formed in the atmosphere, by gas and heterogeneous phase reactions of PAHs induced by atmospheric oxidants (OH, NO₃, O₃).

Particle size distributions of these mutagenic compounds are very important when assessing the impact on human health, because the particle size controls deposition behaviour of PM in the respiratory organs. Coarse particles mainly deposit in the anterior nasal region and the main extrathoracic region. In contrast fine particles easily reach the pulmonary alveoli.

During the last thirty years, measurements of the particle size distribution of PAHs have been performed in various locations such as Anvers (Belgium) (Van Vaeck and Van Cauwenberghe, 1978; Van Vaeck et al., 1979), Los Angeles, Claremont, Boston (USA) (Allen et al., 1996; Miguel et al., 2004; Venkataraman and Friedlander, 1994), Barcelona (Spain) (Aceves and Grimalt, 1993), Guangzhou (China) (Bi et al., 2005). In these studies, PAHs were found predominantly associated with fine aerosols ($D_p < 2.0 \mu\text{m}$) and a similar partitioning was observed for PAHs with the same molecular weight (Van Vaeck and Van Cauwenberghe, 1978; Venkataraman and Friedlander, 1994). In urban atmosphere, PAHs

with low molecular weights ($MW < 202 \text{ g mol}^{-1}$) showed a bimodal distribution between the fine ($D_p < 2 \text{ }\mu\text{m}$) and coarse aerosol ($D_p > 2 \text{ }\mu\text{m}$) whereas, PAHs with molecular weight greater than 228 g mol^{-1} were associated primarily with the fine aerosol fraction (Allen et al., 1996). In warmer periods (Miguel et al., 2004; Van Vaeck and Van Cauwenberghe, 1978; Venkataraman and Friedlander, 1994) and at sites far from emission sources (Bi et al., 2005; Van Vaeck et al., 1979), PAHs were found to partition to larger aerosols.

By contrast, little data are available on the size distributions of NPAHs and OPAHs. To our knowledge, NPAH size distributions were only reported in four studies and concerned a limited number of compounds such as 1-nitropyrene, 2-nitropyrene, 2-nitrofluoranthene and dinitropyrene isomers (Cecinato et al., 1999; Hayakawa et al., 1995; Jinhui and Lee, 2000; Kawanaka et al., 2004). OPAH size distributions were only studied by Allen et al. (Allen et al., 1997) and by Schnelle-Kreis et al. (Schnelle-Kreis et al., 2001).

In this study, we determined the size distribution of 16 PAHs, 17 NPAHs and 9 OPAHs in urban and sub-urban sites in the region of Marseilles (South of France). Results for NPAH and OPAH partitioning were compared to the results obtained from the study of source and formation processes reported in a previous article (Albinet et al., submitted for publication (2006)).

2. Methods

2.1. *Sampling sites and sample collection*

Air samples were collected in the Marseilles area from Thursday 07/22/2004 to Thursday 07/29/2004. These 7 days were characterised by warm temperatures ($21\text{-}40^\circ\text{C}$) and intermediate O_3 concentrations ($13\text{-}152 \text{ }\mu\text{g m}^{-3}$). No precipitation occurred during the entire duration of the campaign. Two sites (urban and sub-urban) were instrumented for the study of

PAH, NPAH and OPAH size distribution. The urban sampling station (43°18'20"N, 5°23'40"E, 64 m.a.s.l.) was installed downtown (Marseilles, 800 000 inhabitants) in a park named "Cinq Avenues" away from direct emissions. Sampler was located on the roof of the Observatory of Marseilles. The sub-urban site (43°17'17"N, 5°30'42"E, 72 m.a.s.l.) was located in the city of La Penne sur Huveaune (6 000 inhabitants) distant from direct vehicular sources but close (<1 km) to a Rilsan®'s factory (polyamide from castor oil, Atofina). Sampler was installed on the roof of the municipal stadium.

Airborne particulates were collected using a high volume cascade impactor (Graseby Andersen, 35 m³ h⁻¹). Sampling duration was 24 h (starting at 8:00 local time). The particles collected using this sampler were separated into seven size ranges: D_p<0.39 µm (stage 7 or back up filter), 0.39-0.69 µm (stage 6), 0.69-1.3 µm (stage 5), 1.3-2.1 µm (stage 4), 2.1-4.2 µm (stage 3), 4.2-10.2 µm (stage 2) and 10.2-50 µm (stage 1). Samples were collected on six separated fritted quartz fiber filters (Tisch Environmental, 142×149 mm) with a back up quartz fiber filter (Whatman QM-A, 203×254 mm). Prior to sampling, filters were calcined at 500°C for 12 h. After collection, samples were stored at -18°C in individual glass Petri dishes (pre-washed) wrapped in aluminium foil and placed in opaque reclosable poly bags.

In parallel, both ambient air particulate and gas phases were sampled using modified high volume samplers equipped with PM₁₀ head (Megatec Digitel DA-80, 30 m³ h⁻¹, samplings every 12 h, starting at 8:00 local time) in order to determine parent PAH and PAH derivative concentrations. Results from these samples were published in a previous article (Albinet et al., submitted for publication (2006)).

2.2. *Sample extraction and analysis*

Detailed analytical procedure of PAHs, NPAHs and OPAHs has been presented previously (Albinet et al., 2006). Filters were extracted with dichloromethane using

pressurised liquid extraction (Dionex ASE 200 system). Stage 1 and 2 were extracted together. Extracts were divided into two fractions by weighting. The first one, for the determination of PAH concentrations and the second one, for NPAH and OPAH quantification. Both fractions were evaporated under a nitrogen stream (Zymark Turbovap II) down to a volume of 500 µl and adjusted to 1 ml with acetonitrile (PAHs) or dichloromethane (NPAHs and OPAHs). 16 PAHs (see Table 1) were quantified by HPLC with fluorescence/UV detection with a ternary elution gradient (methanol, water, acetonitrile). Two analytical systems were used for the determination of PAH concentrations. The first one was used for high concentration levels (Varian 9012 LC pump, Varian 9075 fluorescence detector, Varian 310 UV detector) and the second one, for very low concentration levels (Dionex P580 pump, Dionex RF200 fluorescence detector, Dionex UVD1705 UV detector). Two reversed-phase columns (Supelco Supercosil LC-PAH C18, 250 mm × 4.6 mm × 5 µm and Alltech Alltima C8, 250 mm × 4.6 mm × 5 µm) connected in series were used in order to have a better separation of PAHs. NPAH and OPAH concentrations were determined simultaneously using gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation (GC/NICI-MS) and selective ion monitoring mode (SIM). Analyses were performed using a Perkin-Elmer Clarus 500 gas chromatograph coupled to a Perkin-Elmer Turbomass Gold mass spectrometer. The column used was a 5% phenyl-substituted methylpolysiloxane (DB-5MS, 30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 µm film thickness, J&W Scientific, USA). The method includes a liquid chromatography purification procedure on solid phase extraction (SPE) cartridges (alumina and silica). A total of 17 NPAHs and 9 OPAHs were quantified (see Table 1).

2.3. Data analysis

To succinctly describe contaminant mass distributions, geometric mean diameters (GMD) were calculated as

$$(1) \quad \log GMD = \frac{\sum m_i \log Dp_i}{\sum m_i}$$

where m_i is the mass of compound in size class i and Dp_i is the geometric mean particle diameter collected on stage i . Geometric standard deviations (σ_g) were calculated as

$$(2) \quad (\log \sigma_g)^2 = \frac{\sum m_i (\log Dp_i - \log GMD)^2}{\sum m_i}$$

using GMD as defined above.

Size distributions were plotted by normalizing the compound concentrations for each stage to the total compound concentration and logarithmic bin width. The data are represented as $\Delta C / (C_{\text{total}} \Delta \log D_p)$.

3. Results

3.1. PAH, OPAH and NPAH concentrations

At the urban site, aggregate particle-bound concentrations (sum of all size fractions) of Σ PAHs, Σ OPAHs and Σ NPAHs ranged from 1.1 to 3.0 ng m⁻³, 1.5 to 4.0 ng m⁻³ and 72 to 288 pg m⁻³, respectively. Two times lower concentrations were observed at the sub-urban site (0.4

to 1.7 ng m^{-3} for Σ PAHs, 0.4 to 2.3 ng m^{-3} for Σ OPAHs, 19 to 184 pg m^{-3}). At both sampling sites, PAH and OPAH concentrations were in the same order of magnitude whereas NPAH concentrations were one to two orders of magnitude lower. Additionally, a comparison between low molecular weights ($154 < \text{MW} < 223 \text{ g mol}^{-1}$) and high molecular weight, ($228 < \text{MW} < 300 \text{ g mol}^{-1}$) PAH, OPAH and NPAH concentrations obtained with both samplers was made. Fig. 1 shows the results obtained by summing the concentrations of all the impactor stages and averaging concentrations of the two 12-hour total filtration samples (DA-80, PM_{10} head). Both sampling sites were taken in account. For all compound families (PAHs, OPAHs and NPAHs) and for both, semi-volatile compounds (low molecular weight) and strictly particulate compounds (high molecular weight), the correlation coefficients were quite good, indicating a good proportionality between the two sampling methods. The intercepts were low, indicating no systematic bias. The slopes of the regression were close to 1, indicating minimal (or at least similar) “blowoff” or adsorption artefacts. Thus, the differences between the concentrations determined with the two sampling systems were considered as equivalents with regard to the analysis variability for particulate PAHs, OPAHs and NPAHs.

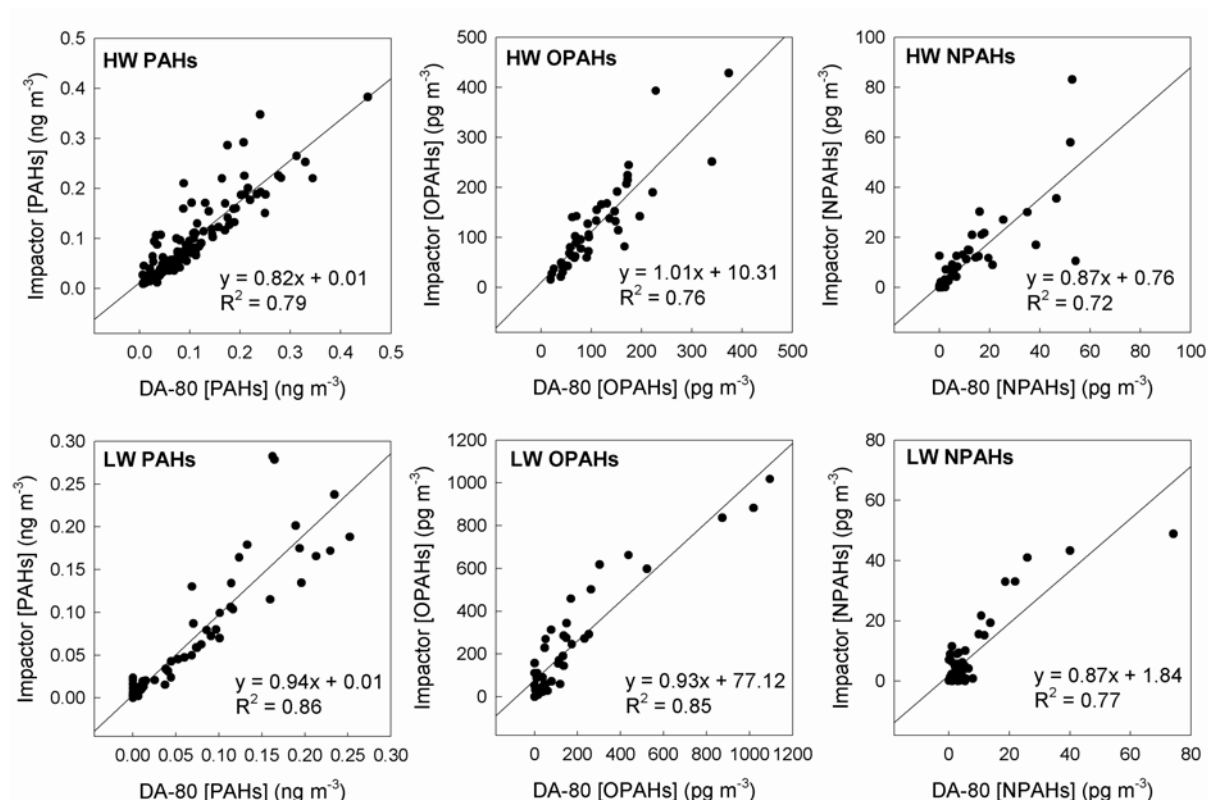


Fig. 1. Comparison of particle-bound individual PAH, OPAH and NPAH concentrations measured by PM₁₀ classic filter method (DA-80) and impactor method for the urban and sub-urban sites. HW: high molecular weight, <223 g mol⁻¹. LW: low molecular weight, >228 g mol⁻¹).

3.2. Particle size distributions of PAHs

The cumulative percentage mass of PAHs on fine particles $D_{ae} < 2.1 \mu\text{m}$ varied, at the urban site, from 78% for acenaphthene to 93% for dibenz[a,h]anthracene and at the sub-urban site, from 81% for fluorene to 95% for benz[a]anthracene. Lower molecular weight PAHs were distributed between fine and coarse fraction whereas higher molecular weight PAHs were associated primarily with the fine aerosol fraction. The mass percentage of PAHs on the back up filter ($D_p < 0.39 \mu\text{m}$) were in the range of 60-75% and 41-63% at the urban and sub-urban sites, respectively. These results are consistent with previous studies (Aceves and

Grimalt, 1993; Allen et al., 1996; Bi et al., 2005; Miguel et al., 2004; Van Vaeck and Van Cauwenberghe, 1978; Van Vaeck et al., 1979; Venkataraman and Friedlander, 1994).

PAHs are mainly emitted into the atmosphere from combustion sources, and removed by atmospheric dry and wet deposition and by photolysis and chemical reaction. In general fine particles are mainly attributed to emissions from combustion processes and secondary reactions in the atmosphere, while coarse particles arise mainly from non-combustion processes, such resuspension of surface dust and soil particles by wind action. At the urban and sub urban sites, geometric mean diameter (GMD) values were similar and lower than 1 μm (Table 1) with values varying from 0.37 to 0.78. Additionally, geometric standard deviations (σ_g) about these GMDs were significantly larger at the urban location, indicating that the mass size distribution of PAHs was broader in the urban atmosphere than at sub-urban location. These results were coherent with those previously published and showed the proximity of pollution sources at both sites even if their natures were different. PAHs at urban site originated mainly from vehicle exhaust (diesel and gasoline engines) whereas sub-urban site seemed to be influenced by the Atofina factory (Albinet et al., submitted for publication (2006)).

Table 1

Average geometric mean diameters (μm) and geometric standard deviations of individual PAHs, NPAHs and OPAHs in urban and sub-urban atmospheres (n=7)

Compounds	Molecular weight (g mol^{-1})	GMD 5 avenues (urban) (μm)	CV ^a (%)	σ_g (μm)	GMD Penne (sub-urban) (μm)	CV ^a (%)	σ_g (μm)
PAHs							
Acenaphthene	154	0.74	64	5.51	-	-	-
Fluorene	166	0.78	42	5.28	0.70	31	3.75
Phenanthrene	178	0.60	35	4.93	0.52	12	3.45
Anthracene	178	0.49	32	4.67	0.66	31	4.30
Fluoranthene	202	0.60	27	4.76	0.61	18	3.95
Pyrene	202	0.50	27	4.54	0.52	14	4.01
Benz[a]anthracene	228	0.51	36	4.76	0.42	33	3.07
Chrysene	228	0.45	20	4.07	0.50	18	3.53
Benzo[e]pyrene	252	0.41	25	3.84	0.52	26	3.29
Benzo[b]fluoranthene	252	0.43	28	3.85	0.52	19	3.21
Benzo[k]fluoranthene	252	0.47	25	4.10	0.58	23	3.58
Benzo[a]pyrene	252	0.50	30	4.30	0.60	19	3.55
Dibenz[a,h]anthracene	278	0.41	30	3.29	0.70	38	3.76
Benzo[g,h,i]perylene	276	0.37	22	3.56	0.50	18	3.62
Indeno[1,2,3,c,d]pyrene	276	0.44	18	3.93	0.51	17	3.23
Coronene	300	0.40	20	3.96	0.48	18	3.83
NPAHs							
1-Nitronaphthalene	173	0.39	24	3.65	0.54	84	4.54
2-Nitronaphthalene	173	0.54	23	4.60	0.80	82	4.28
2-Nitrofluorene	211	2.02	75	3.14	3.51	94	2.35
9-Nitroanthracene	223	0.66	13	3.29	0.84	22	3.96
9-Nitrophenanthrene	223	1.50	14	2.31	0.55	21	2.68
3-Nitrophenanthrene	223	0.95	14	3.47	0.98	25	3.34
2+3-Nitrofluoranthene	247	0.62	23	3.34	0.56	24	2.92
4-Nitropyrene	247	0.48	28	3.16	0.66	24	2.93
1-Nitropyrene	247	0.65	25	3.66	0.53	29	3.00
2-Nitropyrene	247	0.52	29	2.83	0.60	30	3.16
7-Nitrobenz[a]anthracene	273	0.31	42	1.82	0.33	19	2.41
6-Nitrochrysene	273	1.06	36	2.55	1.61	33	2.03
1,3-Dinitropyrene	292	-	-	-	-	46	-
1,6-Dinitropyrene	292	-	-	-	-	-	-
1,8-Dinitropyrene	292	0.39	64	2.10	0.58	42	3.26
6-Nitrobenzo[a]pyrene	297	0.52	84	2.09	0.36	94	1.49
OPAHs							
1-Naphthaldehyde	156	1.21	80	3.33	8.54	128	3.31
9-Fluorenone	180	0.99	49	5.37	5.59	76	7.12
9-Phenanthrenecarboxaldehyde	206	0.69	17	4.48	1.45	48	7.25
9,10-Anthraquinone	208	0.52	17	4.13	2.20	42	8.30
Benzo[a]fluorenone	230	0.47	25	4.36	0.60	24	5.39
Benzo[b]fluorenone	230	0.42	22	3.92	0.54	26	4.94
Benzanthrone	230	0.33	16	3.06	0.39	23	3.47
Benz[a]anthracene-7,12-dione	258	0.45	26	4.10	0.55	30	4.64

^a Coefficient of Variation = standard deviation/mean.

Fig. 2 shows the normalized particle size distribution $\Delta C / (C_{\text{total}} \Delta \log D_p)$ of four PAHs (phenanthrene, pyrene, benzo[a]pyrene and coronene) with different molecular weights at the urban site. The error bars show the standard deviation from the weekly average particle size distribution. The lower limit of particle size collected on the after-filter, $D_p = 0.01 \mu\text{m}$, has been arbitrarily selected. Distributions of PAHs with a number of aromatic cycles less than five were bimodal whereas distributions of six-ring PAHs (benzo[g,h,i]perylene and coronene) were unimodal. Both modes were observed in the fine aerosol fraction ($D_p < 2.1 \mu\text{m}$) at $D_p = 0.2$ and $1.7 \mu\text{m}$. Because of the limited number of size cuts in this impactor, a detailed analysis of the first mode ($0.2 \mu\text{m}$) was not possible. The second mode amplitude decreased with increasing molecular weight and it disappeared for the heaviest compounds. These results indicate that non-volatile PAH size distribution basically reflects the gas to particle transformation after their emission, whereas that of the semi-volatile PAH species could result from their volatilization and adsorption to pre-existing particles (Venkataraman and Friedlander, 1994).

Fig. 3 presents, for the sub-urban site, the normalized particle size distribution of the same four PAHs as in Fig. 2. Bimodal distributions were observed from phenanthrene to anthracene whereas heavier PAHs (from benz[a]anthracene to coronene) had unimodal distributions. By comparison with the urban site, both modes were closer ($D_p = 0.5$ and $1.7 \mu\text{m}$) which could be explained by differences in PAH sources. This feature is consistent with the lower values of geometric standard deviations (σ_g).

3.3. Particle size distributions of NPAHs

The cumulative mass percentage of NPAHs on fine particles ($D_p < 2.1 \mu\text{m}$) varied from 73% for 2-nitrofluorene to 100% for 7-nitrobenz[a]anthracene at the urban site and from 66% for 1-nitronaphtalene to 100% for 6-nitrobenzo[a]pyrene at the sub-urban site. Like for PAHs,

fraction of NPAHs associated with fine particles increased with molecular weight. Previous studies reported similar partitioning between fine and coarse fraction for nitropyrene and nitrofluoranthene isomers in urban samples (Cecinato et al., 1999; Hayakawa et al., 1995; Jinhui and Lee, 2000; Kawanaka et al., 2004). The mass percentage of NPAHs on the back up filter ($D_p < 0.39 \mu\text{m}$) was in the range of 1-70% and 5-68% at the urban and the sub-urban sites, respectively. The fact that the NPAHs were mainly associated to the fine particles is an important information regarding to risk assessment. Indeed, NPAHs seem to be more toxic compounds than their parent PAHs and because of their association with the finest particles, they can penetrate very deep in the organism.

GMD values for NPAHs are reported in Table 2. These values were similar for both sites and varied from 0.31 to $3.51 \mu\text{m}$. They were clearly lower than $1 \mu\text{m}$ excepted for 6-nitrochrysene and 3- and 9-nitrophenanthrene. GMD value of 2-nitrofluorene was the only higher than $2 \mu\text{m}$.

Normalized particle size distributions of selected NPAHs at urban site are presented in Fig. 2. Like for PAH, NPAH distributions in urban samples were mainly bimodal. For NPAHs with molecular weight higher than 211, both modes were observed in the fine aerosol fraction at $D_p = 0.2$ and $1.0\text{-}1.7 \mu\text{m}$. Size distributions of lighter NPAHs (1- and 2-nitronaphtalene and 2-nitrofluorene, available in supporting information) were shifted to the larger particles with a first mode in fine aerosol fraction ($D_p = 1.0 \mu\text{m}$) and a second mode in coarse aerosol fraction ($D_p = 3.2 \mu\text{m}$). Distributions of NPAHs with molecular weight between 223 and 273 (9-nitroanthracene to 6-nitrochrysene), were nearly identical with a very little first mode and a largely predominant second mode and could be assimilated as unimodal. For heavier compounds (7-nitrobenz[a]anthracene, 6-nitrobenzo[a]pyrene and 1,8-dinitropyrene), first mode was more important and it was observed a bimodal distribution.

At the sub-urban site, all NPAH size distributions were nearly identical and unimodal ($D_p = 1.0\text{--}1.7\ \mu\text{m}$) (Fig. 3). Only 1-nitropyrene and 6-nitrobenzo[a]pyrene presented a bimodal distribution with a first mode at $D_p = 0.2\ \mu\text{m}$.

Individual NPAH size distributions were quite similar for both sites and no significant differences were observed between the size distributions of primary and secondary NPAHs such as 1-nitropyrene, 2+3-nitropyrene and 2-nitropyrene, like one could expect.

3.4. Particle size distributions of OPAHs

The cumulative mass percentage of OPAHs on fine particles ($D_p < 2.1\ \mu\text{m}$) varied from 69% and 12% for 1-naphtaldehyde to 94% and 92% for benzanthrone at the urban site and sub-urban site, respectively. For both sites, lower molecular weight compounds ($\text{MW} < 208\ \text{g mol}^{-1}$) were distributed between the fine and coarse particles whereas OPAHs with molecular weight $> 230\ \text{g mol}^{-1}$ were associated primarily with the fine aerosol fraction ($> 90\%$). Similar size distributions were reported for urban aerosols in the cities of Boston and München (Allen et al., 1997; Schnelle-Kreis et al., 2001). The mass percentage of OPAHs on the back up filter ($D_p < 0.39\ \mu\text{m}$) were in the range of 18-80% and 9-78% at the urban and sub-urban sites, respectively. Lighter OPAHs ($\text{MW} < 208\ \text{g mol}^{-1}$) were associated with this particle size accounting for less than 50% whereas heavier compounds accounted for about 65-80% of the total mass. Like PAHs and NPAHs, these toxic compounds were mainly associated with the nastiest particles which extends their interest to be characterised in terms of health assessment.

GMDs for OPAHs and associated σ_g values are reported in Table 2. At both sites, GMDs for OPAHs with molecular weight of $230\ \text{g mol}^{-1}$ and greater were similar. Furthermore, these values were similar to those observed for PAHs. Lower GMD value for benzanthrone was coherent with the result showing this compound was associated for more than 90% with the

finest particles. GMD and σ_g values of lower OPAHs were significantly greater. GMD values increased with decreasing molecular weight. Differences between the two sampling sites were very important for these lighter compounds. At sub-urban site, low molecular weight OPAHs such as 1-naphtaldehyde, 9-fluorenone and 9,10-anthraquinone were mainly associated with coarse particles. Moreover, the larger values of geometric standard deviation (σ_g) at sub-urban site indicated a broader mass distribution of these compounds.

Normalized particle size distributions of OPAHs at urban and sub-urban sites are presented in Fig. 2 and 3. At urban site, these distributions were bimodal for all OPAHs. In accordance with GMD values, the two modes were observed in the fine aerosol fraction ($D_p < 2.1 \mu\text{m}$). For OPAHs with a molecular weight lower than 206 g mol^{-1} , first mode was shifted to the largest particles at $D_p = 0.5 \mu\text{m}$. At the sub-urban site, low molecular weight OPAHs presented bimodal distributions, as molecular low weight PAHs, but clearly shifted to the larger particles. The first mode was observed in the fine aerosol fraction at $D_p = 0.5 \mu\text{m}$ whereas the second mode was observed in the coarse aerosol fraction at $D_p = 3.2 \mu\text{m}$ and $27.1 \mu\text{m}$ for 9-fluorenone. These results were related to the large GMD values reported for these compounds. For OPAHs with molecular weight of 230 and 258 g mol^{-1} a unimodal distribution was observed.

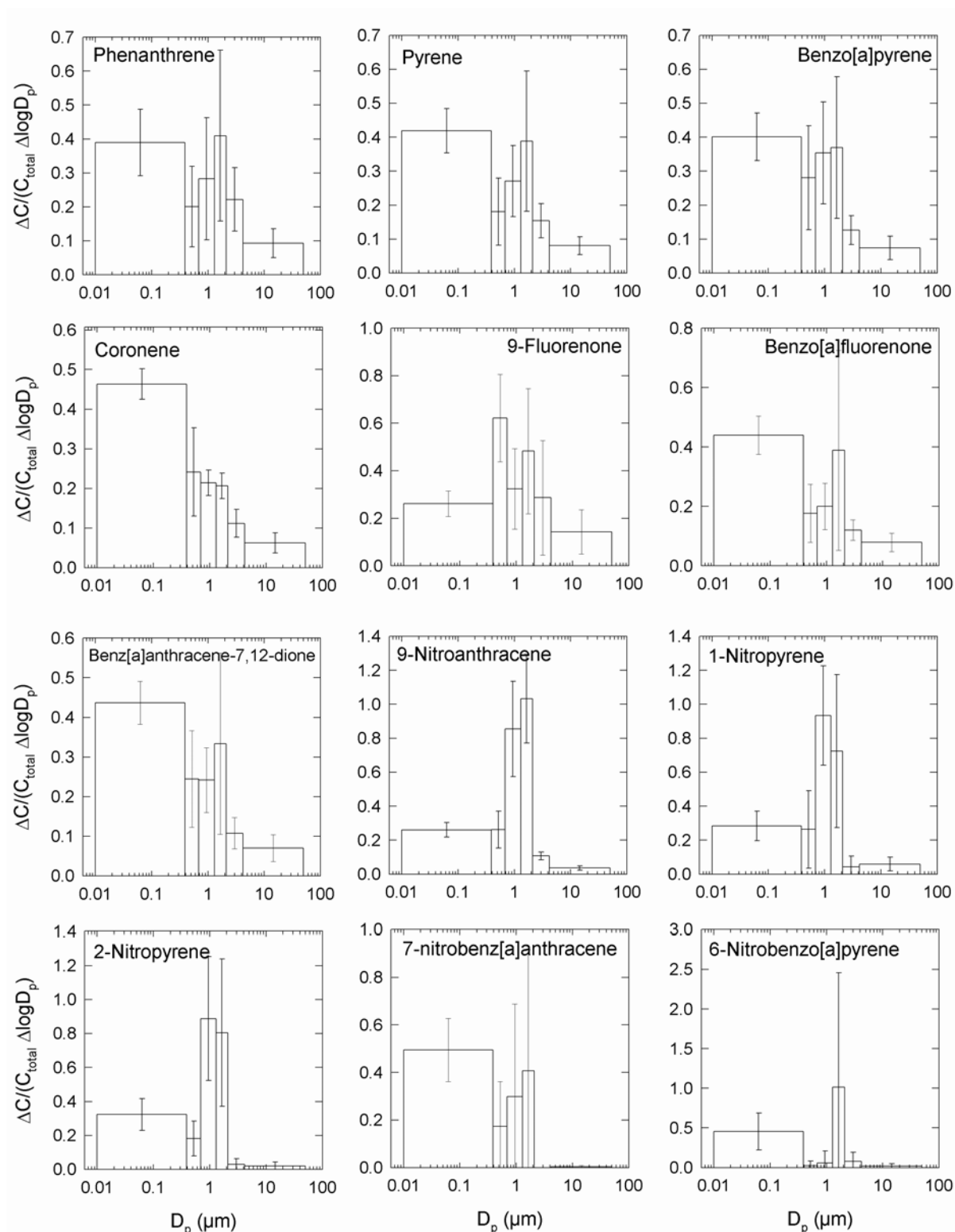


Fig. 2. Particle size distributions of four PAHs, three OPAHs and five NPAHs in urban samples. The error bars show the standard deviation from the weekly average particle size distribution ($n=7$).

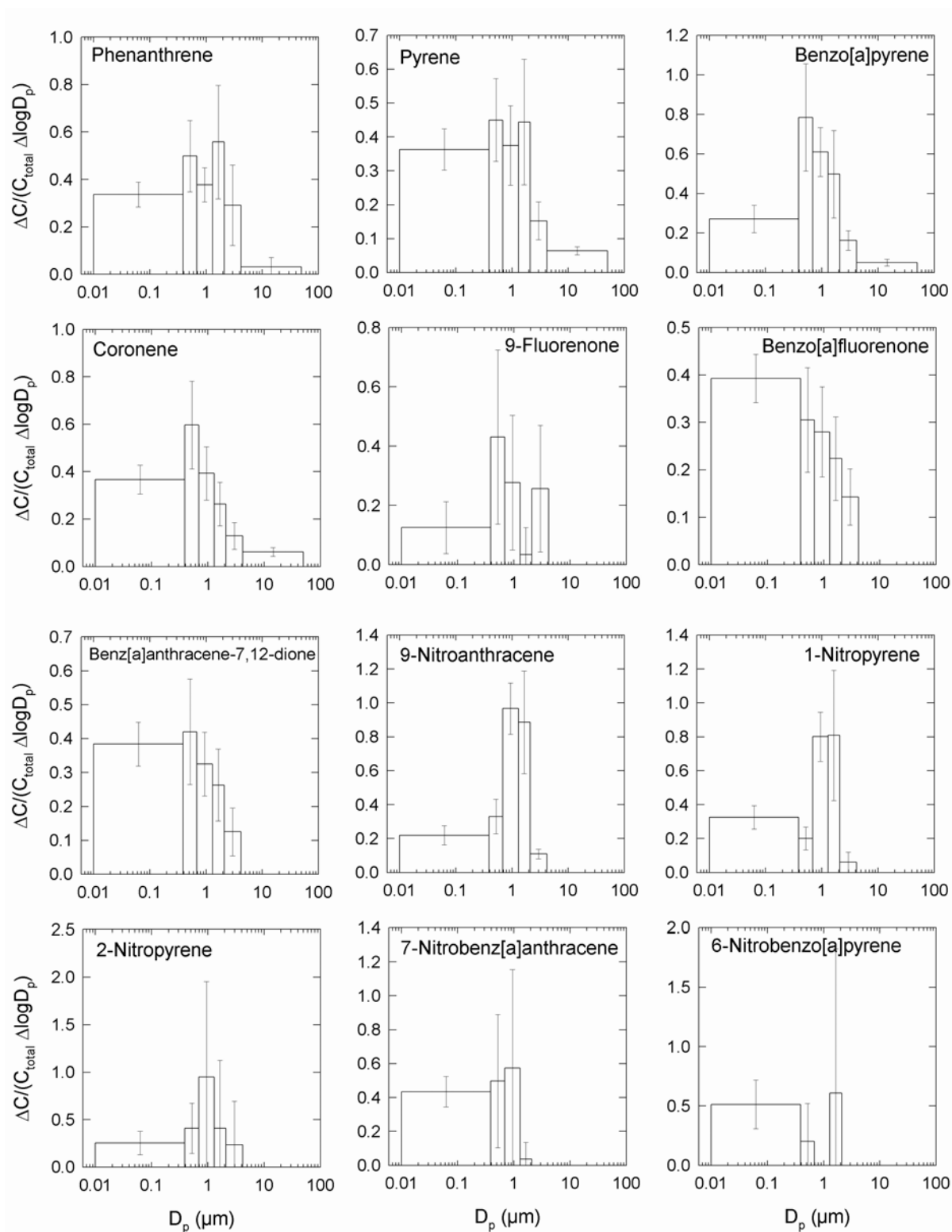


Fig. 3. Particle size distributions of four PAHs, three OPAHs and five NPAHs in sub-urban samples. The error bars show the standard deviation from the weekly average particle size distribution ($n=7$).

4. Discussion

According to their primary origin, at both the urban and sub-urban sites, PAHs were mainly associated with fine particles. Lower molecular weight PAHs had bimodal size distribution and both modes were observed in the fine particle size range ($D_p < 2.1 \mu\text{m}$). At the urban site, lower molecular weight NPAHs and OPAHs also presented two modes but the second one was clearly observed in the coarse aerosol fraction. Once associated with fine particles, semi-volatile organic compounds, such as PAHs, NPAHs and OPAHs, could migrate from fine particles to coarse particles by volatilisation and sorption. The rate of this flux is directly related to the gas phase concentration of these compounds. Lower molecular weight compounds have higher vapour pressures, higher concentrations in the gas phase and higher diffusivities and, therefore, readily shift toward larger particle size. The high molecular weight compounds generally have much lower vapour pressures, and the characteristic time for this partitioning process is much greater (Allen et al., 1996; Offenberg and Baker, 1999).

A useful measure of this partitioning among aerosol size fractions is the representation of the mass fraction of a compound associated to the coarse particles. Fig. 4 shows, for both sampling sites, the fraction of PAHs, NPAHs and OPAHs by compound class and molecular weight, associated with coarse particles ($D_p > 2.1 \mu\text{m}$). The fraction of PAHs associated with coarse urban and sub-urban particles decreases equally with increasing molecular weight and so decreasing vapour pressure. PAH sources proximity could explain the slow mass transfer observed in our case. NPAH and PAH vapour pressures (vp) are comparable for similar molecular weight. For example, vapour pressure at 20°C of 1- and 2-nitronaphtalene (MW=173) and phenanthrene (178) are 3.2×10^{-2} and 1.7×10^{-2} Pa, respectively. The vapour pressure of nitropyrene isomers (MW=247, $vp=4.4 \times 10^{-6}$ Pa) can be compared to benzo[a]pyrene (MW=252, $vp=6.9 \times 10^{-7}$ Pa) and the one of 6-nitrobenzo[a]pyrene (MW=297, $vp=2.9 \times 10^{-9}$ Pa) with the vapour pressure of coronene (MW=300, $vp=1.9 \times 10^{-10}$ Pa).

Pa) (Yaffe et al., 2001). NPAHs present similar trend for both sites and the relation between molecular weight and the fraction associated with the coarse particles for NPAHs is similar to the one for PAHs (Fig. 4). This result is consistent with the conclusion that, like PAHs, vaporisation following by adsorption to pre-existing particles is the main mechanism of transfer of NPAHs from fine to large particles. The deviation from the curve fit for 2-nitrofluorene (211 g mol^{-1}) at urban site is unexplained.

No differences between the size distributions of primary (e.g. 1-NP) and secondary compounds (e.g. 2-NP and 2+3-NF) are observed in this study (Fig. 2 and 3). Like PAHs, NPAHs emitted by combustion sources are primarily associated with fine particles and secondary NPAHs formed by gas phase reactions are transferred to fine particles because of their greater specific surface. As mentioned before the vapour pressure is the key factor of the transfer of semi-volatile organic compounds from fine to large particles. The source of these compounds cannot be discriminated using their distribution according to particle size.

Low molecular weight OPAHs are much more associated to coarse particles than PAHs and NPAHs. Despite similar vapour pressures, OPAH mass transfer seems to be faster. For instance, vapour pressure at 25°C for 9-fluorenone (MW=180) and benzanthrone (MW=230) are 1.6×10^{-2} and 2.0×10^{-5} Pa, respectively and can be compared with those of phenanthrene (MW=178, $vp=1.6 \times 10^{-2}$ Pa), benz[a]anthracene and chrysene (MW=252, $vp=2.7 \times 10^{-5}$ and 1.2×10^{-6}) (De Kruif, 1980; Sonnefeld et al., 1983). Differences of chemical affinities between these classes of compounds and a potentially larger amount of water on the coarse particles could explain this result. Aqueous solubilities of nitro-oxy-PAHs are 10^3 to 10^5 times higher than the solubilities of NPAHs and PAHs (Yaffe et al., 2001). More polar and a priori more absorbent OPAHs would associate to larger particles to a larger extend than PAHs and NPAHs. Moreover, aqueous solubility of NPAHs and PAHs increase with increasing vapour pressure (Yaffe et al., 2001) which is certainly also true for OPAHs. They will be all the more associated with coarse particles if their molecular weight is low.

Such differences of partitioning between PAHs and OPAHs were not observed by Allen et al. (Allen et al., 1997) on a urban aerosol in Boston. The partitioning disparities observed between PAHs and OPAHs at our urban site could not be only explained by a marine origin of the coarse particles because this source seems to have a poor influence in the Marseilles region (Cachier et al., 2005). Finally, differences of OPAH sources could account for the differences observed between both sampling sites of our study. As showed in a previous article (Albinet et al., submitted for publication (2006)), sub-urban site is largely influenced by the emissions from the Atofina factory whereas vehicle exhaust are the main sources of PAHs, NPAHs and OPAHs at the urban site. Moreover, emissions from the Atofina factory contain probably an important proportion of water vapour which could increase the mass transfer of OPAHs in relation with their higher polarity in comparison to PAHs and NPAHs.

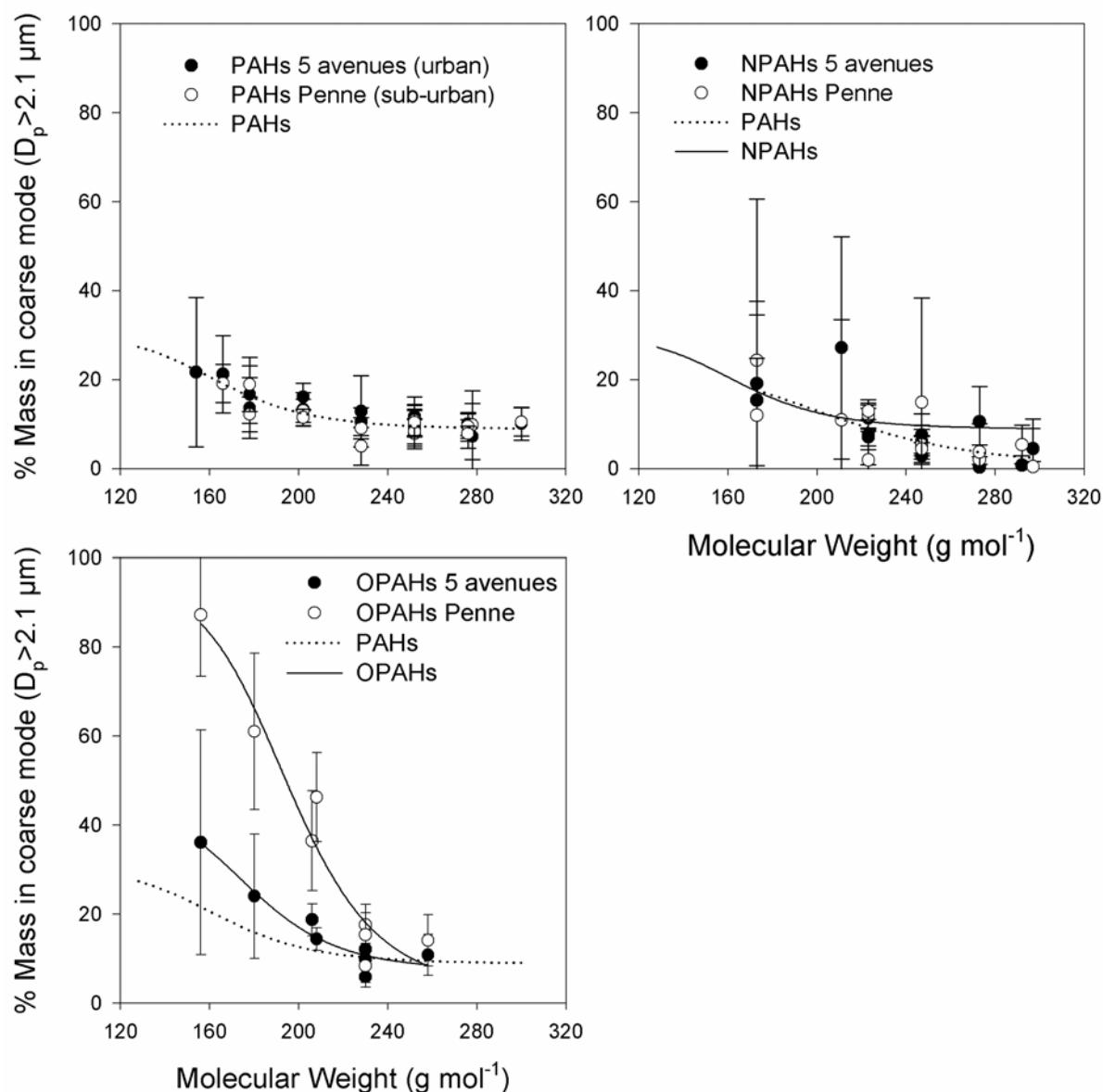


Fig. 4. Fraction of PAHs, NPAHs and OPAHs associated with coarse particles ($D_p > 2.1 \mu\text{m}$) in urban and sub-urban aerosol. The error bars show the standard deviation from the weekly average ($n=7$).

Acknowledgements

Funding of this research was provided by the French Ministry of Ecology and Sustainable Development (MEDD) and the ADEME agency. Albinet, A. and Leoz-Garziandia E. wish to thank AIRMARAIX for sampling site access, Yoann Fagault for his greeting in his

laboratory, Nadine Guillaumet and Sébastien Fable for PAH analyses, Amandine Fievet and Cristina Alegre for PAH samplings.

Supplementary information available

Six figures showing the distributions of the 11 PAHs, 7 NPAHs and 4 OPAHs in relation with particle size in urban and sub-urban aerosols are not presented in the manuscript. This material is available free of charge via the Internet at <http://www.sciencedirect.com>.

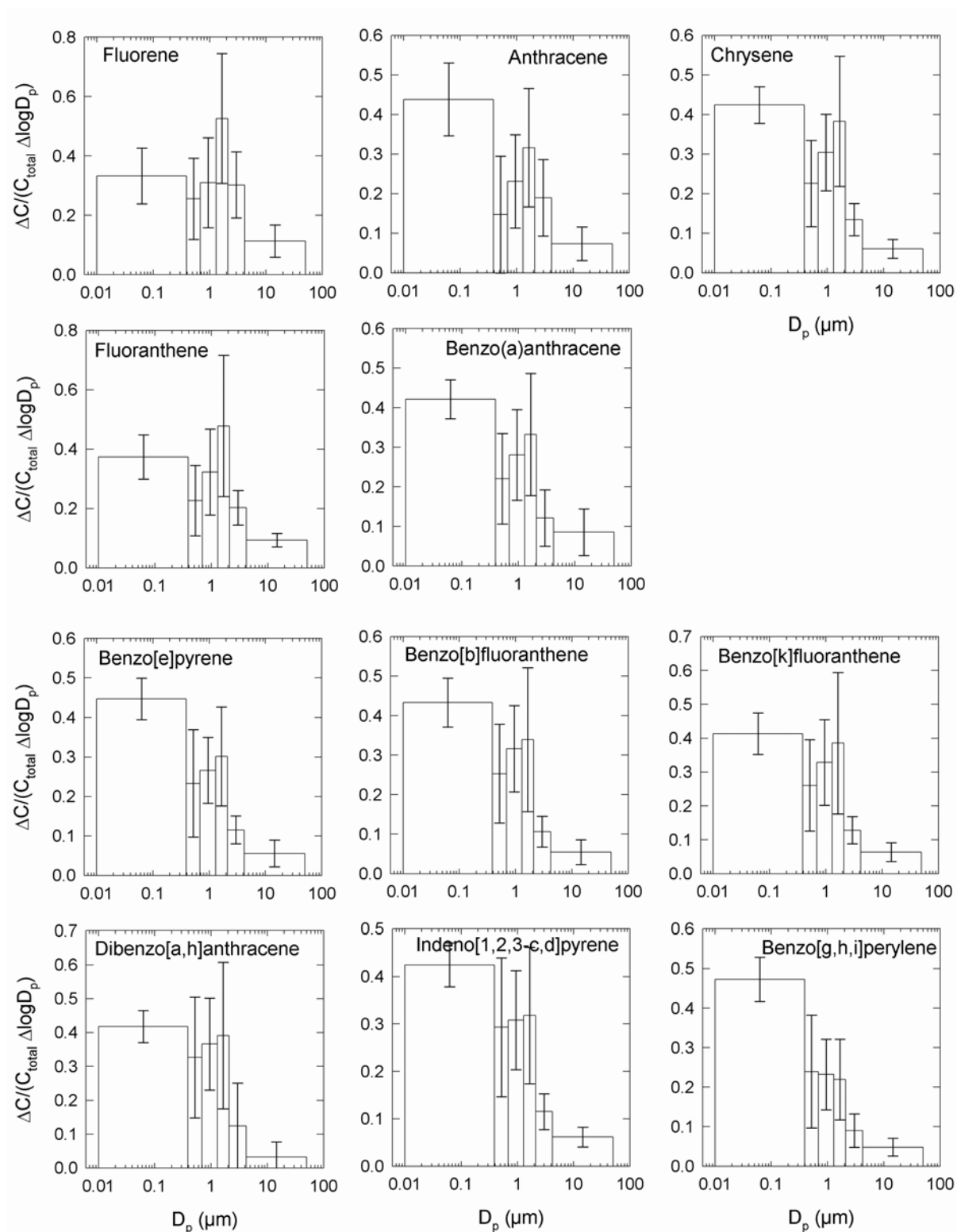
References

- Aceves, M. and Grimalt, J. O. Seasonally dependent size distributions of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols from densely populated areas. *Environ Sci Technol* 1993; 27: 2896-2908.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E. Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation. *J Chromatogr A* 2006; 1121: 106-113.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Nitrated PAHs and Oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France). Part 1: concentrations and sources. *Sci Total Environ* submitted for publication (2006).
- Allen, J. O., Dookeran, N. M., Smith, K. A., Sarofim, A. F., Taghizadeh, K. and Lafleur, A. L. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. *Environ Sci Technol* 1996; 30: 1023.

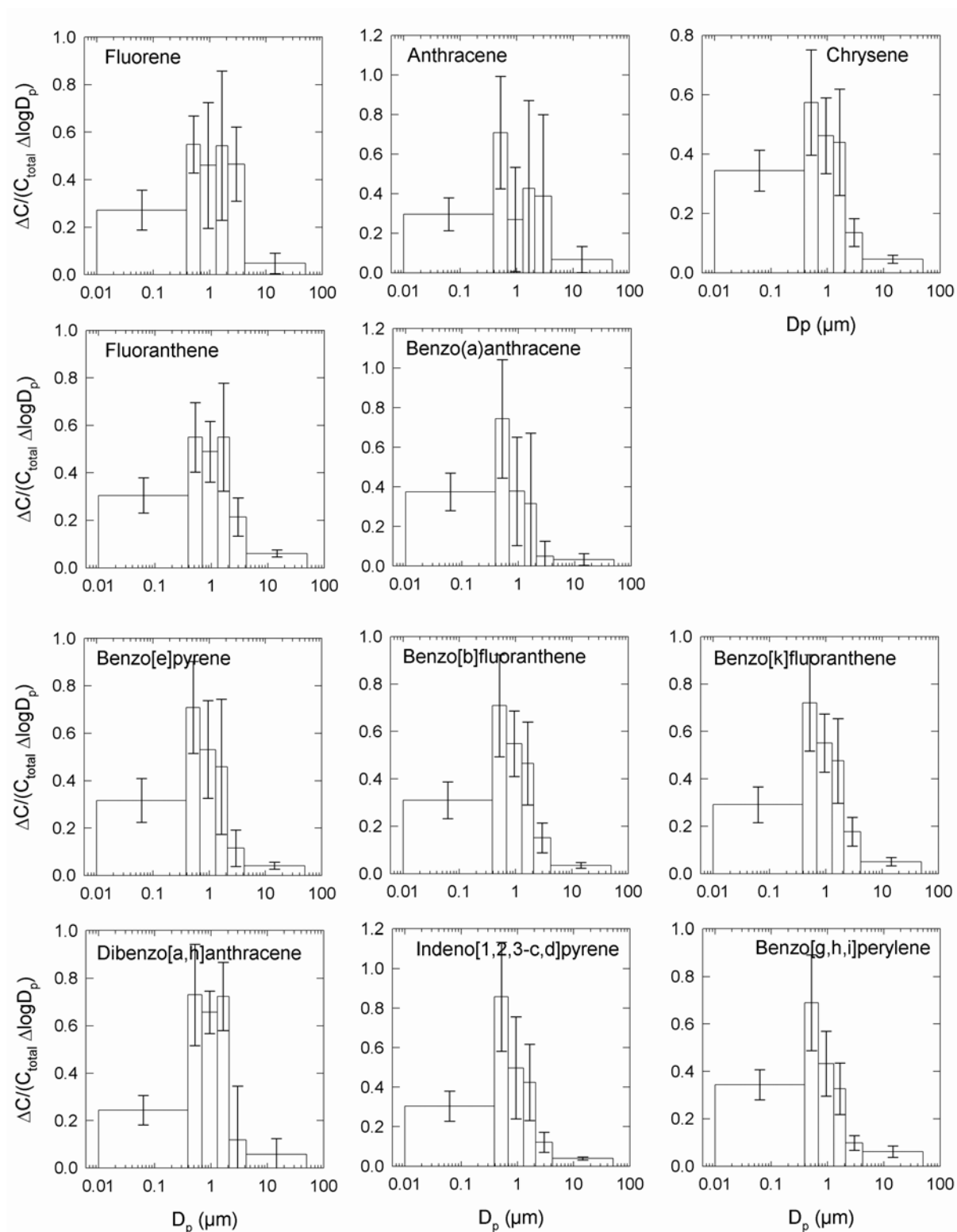
- Allen, J. O.,Dookeran, N. M.,Taghizadeh, K.,Lafleur, A. L.,Smith, K. A. and Sarofim, A. F. Measurement of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol. *Environ Sci Technol* 1997; 31: 2064-2070.
- Bi, X.,Sheng, G.,Peng, P. a.,Chen, Y. and Fu, J. Size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China. *Atmos Environ* 2005; 39: 477-487.
- Cachier, H.,Aulagnier, F.,Sarda, R.,Gautier, F.,Masclet, P.,Besombes, J.-L.,Marchand, N.,Despiau, S.,Crocchi, D.,Mallet, M.,Laj, P.,Marinoni, A.,Deveau, P. A.,Roger, J.-C.,Putaud, J.-P.,Van Dingenen, R.,Dell'Acqua, A.,Viidanoja, J.,Martins-Dos Santos, S.,Lioussse, C.,Cousin, F.,Rosset, R.,Gardrat, E. and Galy-Lacaux, C. Aerosol studies during the ESCOMPTE experiment: an overview. *Atmos Res* 2005; 74: 547-563.
- Cecinato, A.,Marino, F.,Di Filippo, P.,Lepore, L. and Possanzini, M. Distribution of n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates. *J Chromatogr A* 1999; 846: 255-264.
- De Kruif, C. G. Enthalpies of sublimation and vapour pressures of 11 polycyclic hydrocarbons. *J Chem Thermo* 1980; 12: 243-248.
- Durant, J. L.,Busby Jr, W. F.,Lafleur, A. L.,Penman, B. W. and Crespi, C. L. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutat Res-Gen Tox* 1996; 371: 123-157.
- Durant, J. L.,Lafleur, A. L.,Plummer, E. F.,Taghizadeh, K.,Busby, W. F. and Thilly, W. G. Human lymphoblast mutagens in urban airborne particles. *Environ Sci Technol* 1998; 32: 1894-1906.
- Hannigan, M. P.,Cass, G. R.,Penman, B. W.,Crespi, C. L.,Lafleur, A. L.,Busby Jr, W. F.,Thilly, W. G. and Simoneit, B. R. T. Bioassay-Directed Chemical Analysis of Los

- Angeles Airborne Particulate Matter Using a Human Cell Mutagenicity Assay. *Environ Sci Technol* 1998; 32: 3502-3514.
- Hayakawa, K., Kawaguchi, Y., Murahashi, T. and Miyazaki, M. Distributions of nitropyrenes and mutagenicity in airborne particulates collected with an Andersen sampler. *Mutat Res* 1995; 348: 57-61.
- IARC. Overall evaluations of carcinogenicity and updating of IARC monographs, 1-42 (suppl 7). Lyon, 1987.
- Jinhui, X. and Lee, F. S. C. Quantification of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter. *Anal Chim Acta* 2000; 416: 111-115.
- Kawanaka, Y., Matsumoto, E., Sakamoto, K., Wang, N. and Yun, S.-J. Size distributions of mutagenic compounds and mutagenicity in atmospheric particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor. *Atmos Environ* 2004; 38: 2125-2132.
- Lewtas, J., Nishioka, M. and Peterson, B. Bioassay directed fractionation of the organic extract of SRM 1649 urban air particulate and ambient matter. *Int J Environ An Ch* 1990; 39: 245-256.
- Miguel, A. H., Eiguren-Fernandez, A., Jaques, P. A., Froines, J. R., Grant, B. L., Mayo, P. R. and Sioutas, C. Seasonal variation of the particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and of major aerosol species in Claremont, California. *Atmos Environ* 2004; 38: 3241-3251.
- Offenberg, J. H. and Baker, J. E. Aerosol Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban and Over-Water Atmospheres. *Environ Sci Technol* 1999; 33: 3324-3331.
- Pedersen, D. U., Durant, J. L., Penman, B. W., Crespi, C. L., Hemond, H. F., Lafleur, A. L. and Cass, G. R. Human-cell mutagens in respirable airborne particles in the northeastern United States. 1. Mutagenicity of fractionated samples. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 682-689.

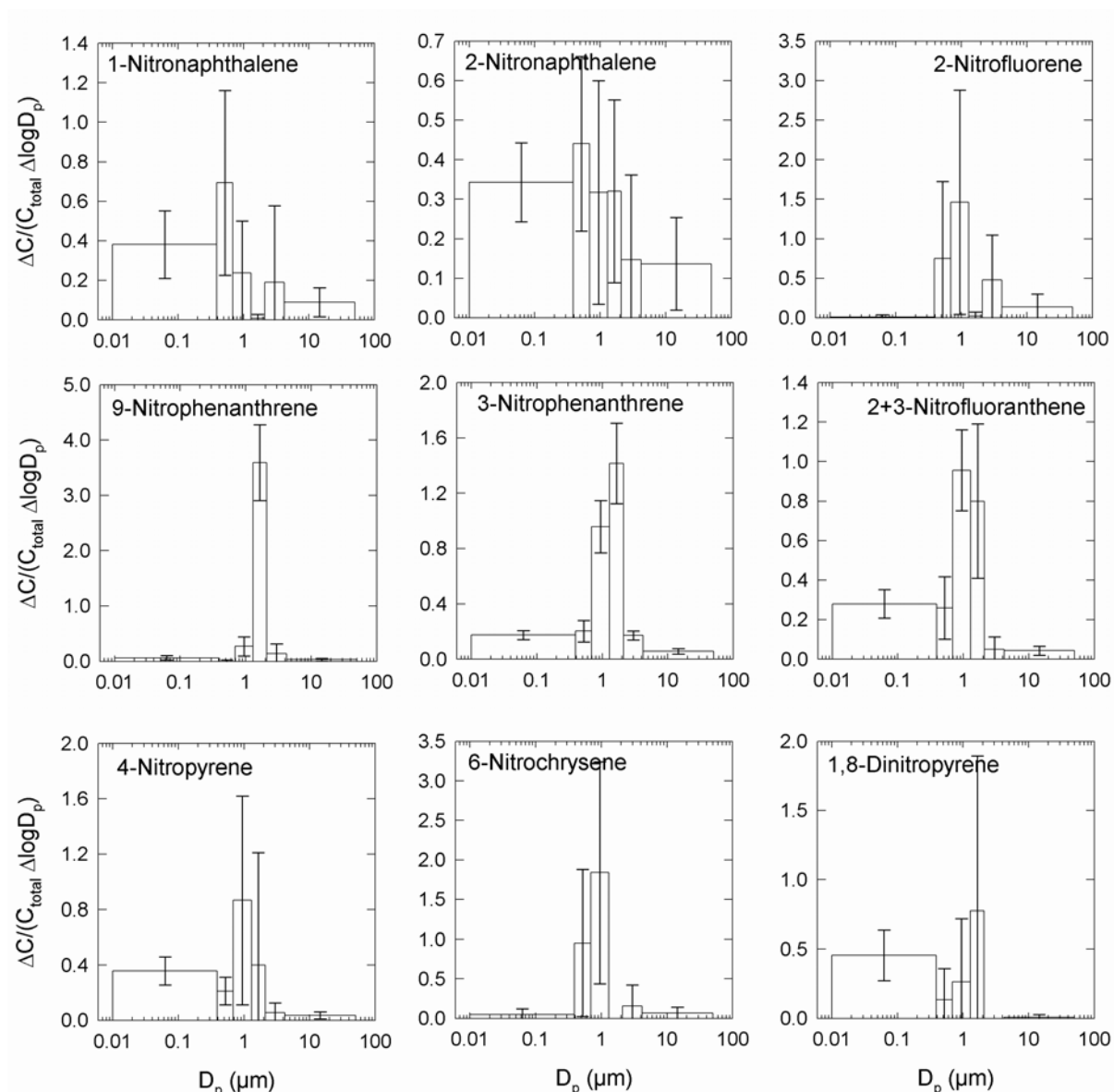
- Pedersen, D. U., Durant, J. L., Taghizadeh, K., Hemond, H. F., Lafleur, A. L. and Cass, G. R. Human cell mutagens in respirable airborne particles from the Northeastern United States. 2. Quantification of mutagens and other organic compounds. *Environ Sci Technol* 2005; 39: 9547-9560.
- Schnelle-Kreis, J., Gebefugi, I., Welzl, G., Jaensch, T. and Kettrup, A. Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmos Environ* 2001; 35: 71-81.
- Schuetzle, D. Sampling of vehicle emissions for chemical analysis and biological testing. *Environ Health Perspect* 1983; 47: 65-80.
- Sonnefeld, W. J., Zoller, W. H. and May, W. E. Dynamic coupled-column liquid chromatographic determination of ambient temperature vapor pressures of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Anal Chem* 1983; 55: 275-280.
- Van Vaeck, L. and Van Cauwenberghe, K. Cascade impactor measurements of size distribution of the major classes of organic pollutants in atmospheric particulate matter. *Atmos Environ* 1978; 12: 2229-2239.
- Van Vaeck, L., Broddin, G. and Van Cauwenberghe, K. Differences in particle size distribution of major organic pollutants in ambient aerosols in urban, rural and seashore areas. *Environ Sci Technol* 1979; 13: 1494-1502.
- Venkataraman, C. and Friedlander, S. K. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 2. Ambient measurements and effects of atmospheric processes. *Environ Sci Technol* 1994; 28: 563-572.
- Yaffe, D., Cohen, Y., Arey, J. and Grosovsky, A. J. Multimedia analysis of PAHs and nitro-PAH daughter products in the Los Angeles basin. *Risk Anal* 2001; 21: 275-294.



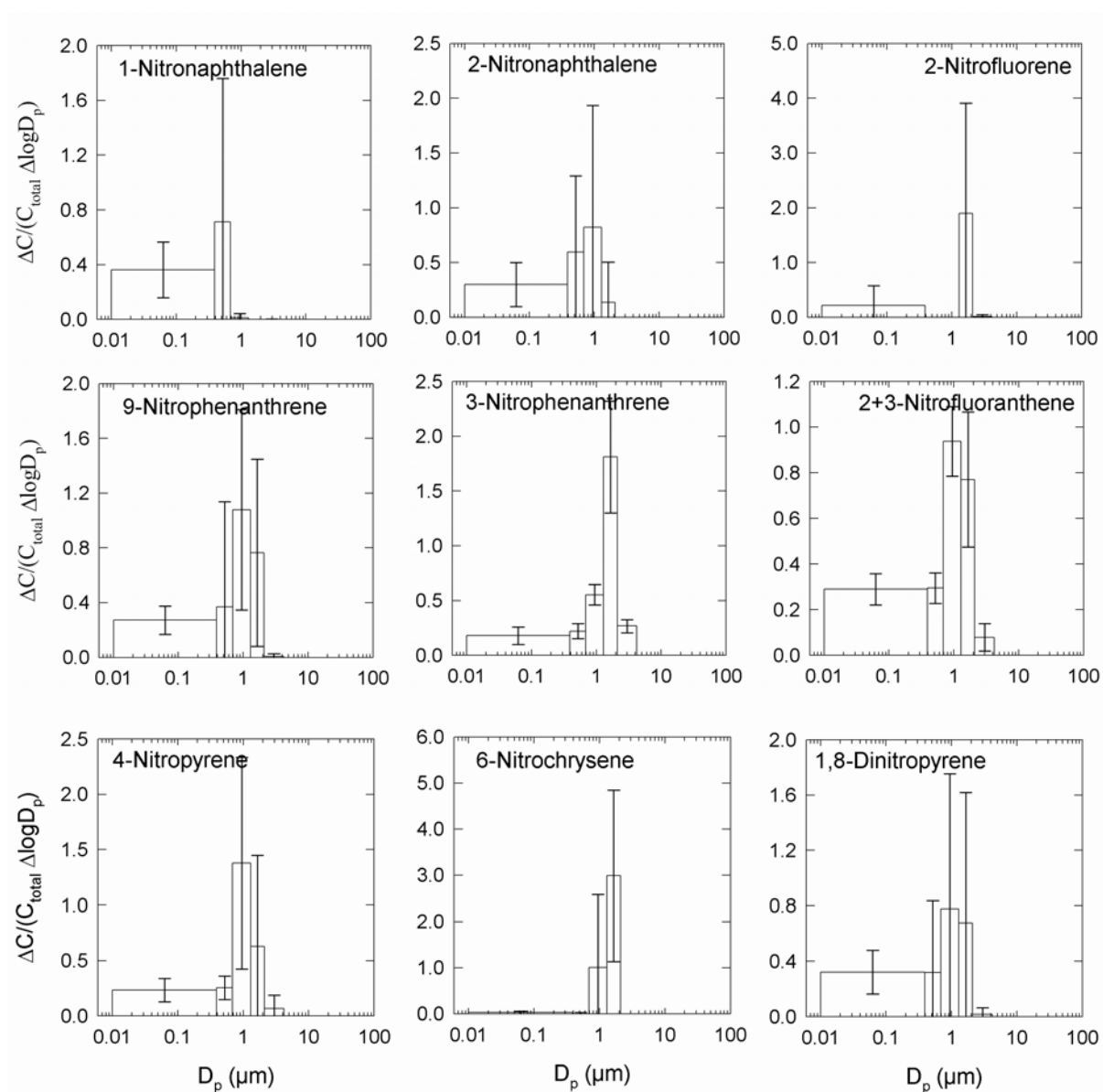
Particle size distributions of PAHs in urban samples. The error bars show the standard deviation from the weekly average particle size distribution (n=7).



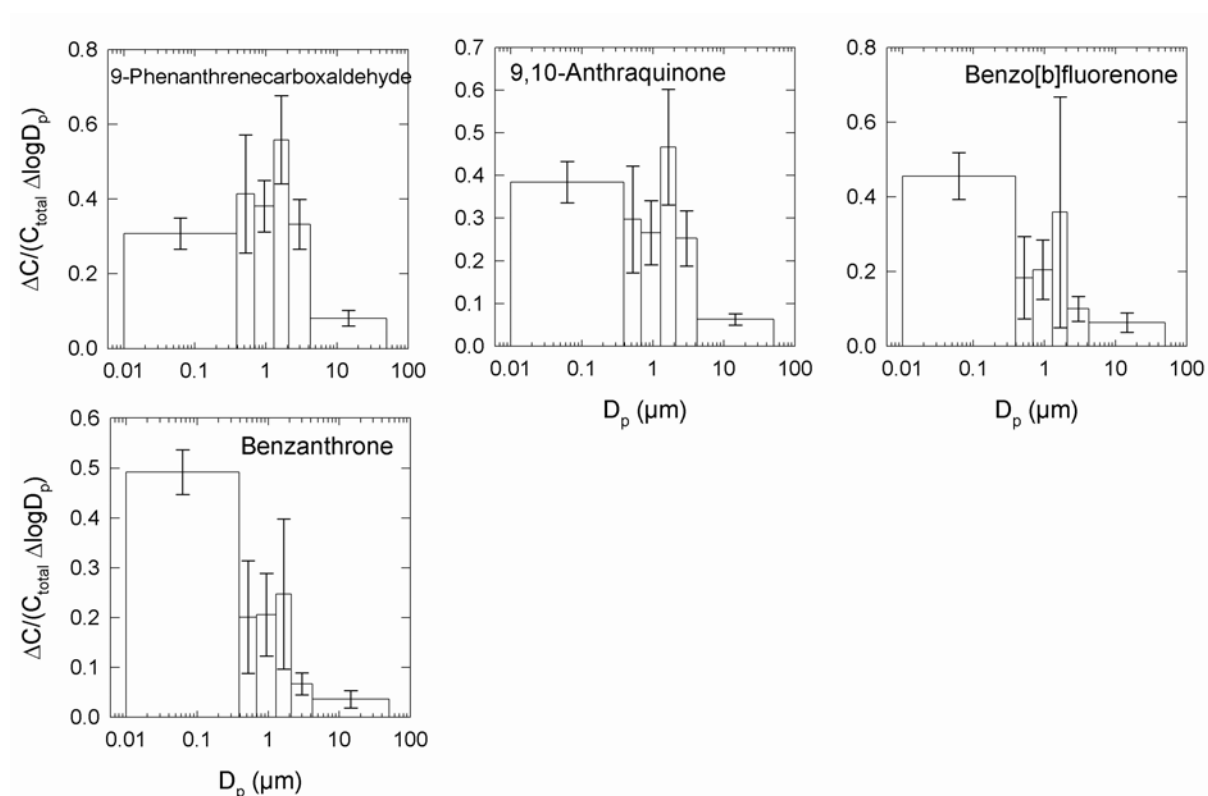
Particle size distributions of PAHs in sub-urban samples. The error bars show the standard deviation from the weekly average particle size distribution (n=7).



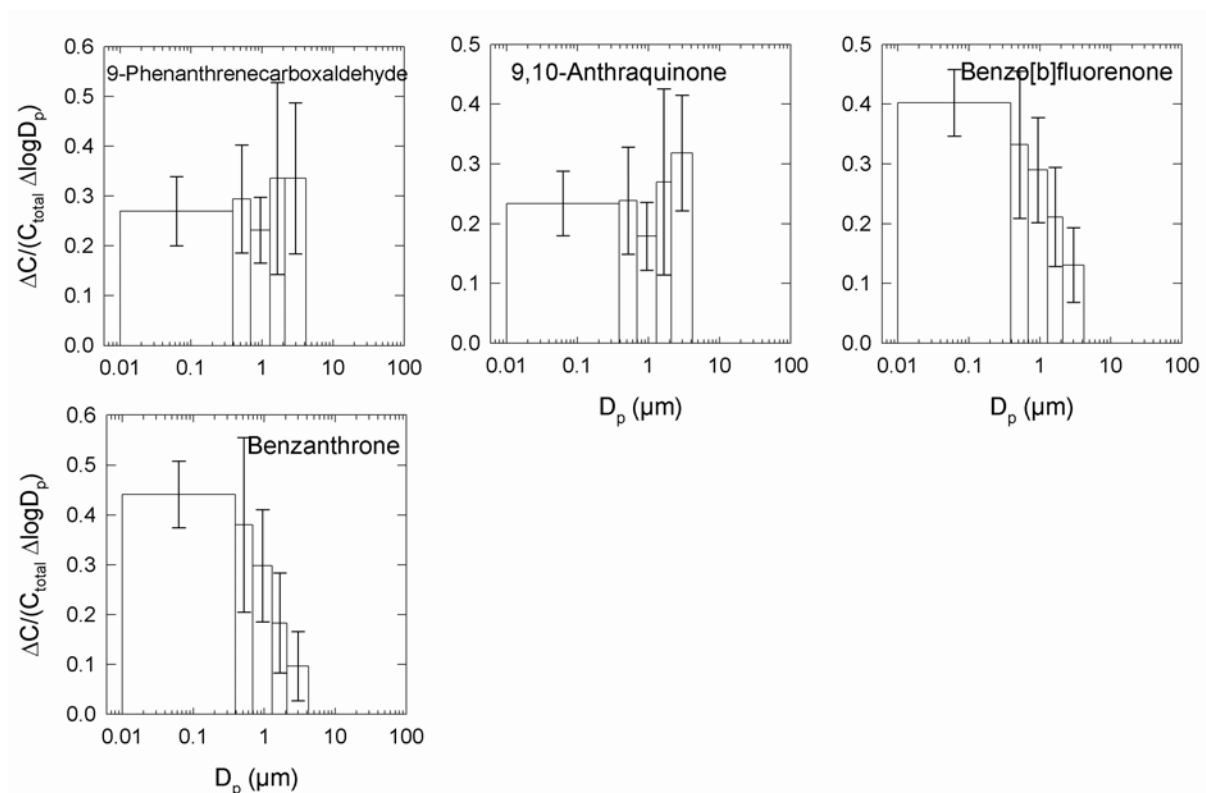
Particle size distributions of NPAHs in urban samples. The error bars show the standard deviation from the weekly average particle size distribution (n=7).



Particle size distributions of NPAHs in sub-urban samples. The error bars show the standard deviation from the weekly average particle size distribution (n=7).



Particle size distributions of OPAHs in urban samples. The error bars show the standard deviation from the weekly average particle size distribution ($n=7$).



Particle size distributions of OPAHs in sub-urban samples. The error bars show the standard deviation from the weekly average particle size distribution (n=7).

CHAPITRE IV : SYNTHESE

1) Contexte

Les particules atmosphériques contiennent de nombreux composés organiques toxiques adsorbés à leur surface. Parmi eux, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) émis lors des combustions incomplètes ou de la pyrolyse de la matière organique et des combustibles fossiles ont des propriétés cancérigènes et/ou mutagènes avérées. Ils sont particulièrement étudiés depuis ces 30 dernières années et 16 d'entre eux ont été classés comme polluants prioritaires par l'US-EPA (Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis) et par l'EEA (Agence de l'Environnement Européenne) (IARC, 1987). De plus, depuis 2005 le benzo[a]pyrène fait l'objet d'une directive européenne dans laquelle une valeur cible de 1 ng.m^{-3} en moyenne annuelle sur les PM_{10} a été définie (Journal officiel européen, 2005).

Les produits d'oxydation de ces composés, les HAP nitrés (NHAP) et oxygénés (OHAP), semblent plus toxiques que leurs HAP parents. Les NHAP sont formés soit par nitration durant le processus de combustion ou dans l'atmosphère en phase gazeuse et hétérogène par réaction entre les HAP et les oxydes d'azote initiées par les radical OH ou NO_3 (Arey et al., 1986, Atkinson et al., 1989a, Atkinson et al., 1989b, Atkinson et al., 1990, Atkinson and Arey, 1994, Environmental Health Criteria (EHC) 229, 2003, Helmig and Harger, 1994, Sasaki et al., 1997). Comme les NHAP, les OHAP sont formés soit durant la combustion, soit par réaction chimique (photo-oxydation) initiée par les oxydants atmosphériques oxygénés (O_3 , OH...) (Allen et al., 1997, Allen, 1997, Barbas et al., 1996). Certains de ces dérivés polaires des HAP ont été identifiés comme ayant un caractère mutagène direct, c'est-à-dire ne nécessitant pas d'activation enzymatique contrairement à leurs HAP parents, expliquant leur forte toxicité (Enya et al., 1997, Hannigan et al., 1998, Lewtas et al., 1990, Schuetzle, 1983).

Malgré leur caractère hautement toxique, les dérivés polaires des HAP sont très peu documentés dans l'atmosphère. Plusieurs études, réalisées dans des villes telles que Roma, Milano, Napoli (Italie), São Paulo (Brésil) (Ciccioli et al., 1995, Ciccioli et al., 1996), Birmingham (Angleterre) (Dimashki et al., 2000), København (Danemark) (Feilberg et al., 2001, Feilberg and Nielsen, 2001), München (Allemagne) (Schnelle-Kreis et al., 2001), Athína (Grèce) (Marino et al., 2000), Barcelona (Espagne) (Bayona et al., 1994), Kanazawa (Japan) (Hayakawa et al., 2002), Baltimore (Bamford and Baker, 2003), Los Angeles (Reisen and Arey, 2005), Houston (Wilson et al., 1995) (Etats-Unis) ont montré l'existence des NHAP dans l'atmosphère et proposé différents mécanismes expliquant leur formation. Néanmoins, ces études sur les NHAP étaient centrés sur un nombre limité de composés (généralement, les isomères du nitrofluoranthène et du nitropyrene) et ne prenaient en compte que la phase particulaire. Seuls Bamford et Baker (Bamford and Baker, 2003) ont réalisé une étude prenant en compte une grande variété de NHAP en phase gazeuse et particulaire.

Le nombre d'études concernant les OHAP est encore plus limité. De nombreux OHAP ont été identifiés dans des échantillons d'air ambiant mais n'ont pas toujours été quantifiés (Alastair et al., 1995, Bodzek et al., 1993, König et al., 1983, Oda et al., 1998, Ramdhal, 1983). Les OHAP identifiés et quantifiés sont très variables et sont généralement de type cétone ou diones (Allen et al., 1997, Feilberg et al., 2001, Fraser et al., 1998, Leoz-Garziandia et al., 2000, Ligocki and Pankow, 1989, Liu et al., 2006, Maria del Rosario Sienra, 2006, Niederer, 1998, Nielsen et al., 1999, Schnelle-Kreis et al., 2001, Tsapakis et al., 2002, Yassaa et al., 2001). L'étude des sources des OHAP en atmosphère réelle est quasi-inexistante dans la littérature (Feilberg et al., 2001, Liu et al., 2006, Nielsen et al., 1999, Schnelle-Kreis et al., 2001). Toutefois, certains auteurs se sont intéressés à leurs processus de formation en laboratoire (Barbas et al., 1996, Bunce et al., 1997, Esteve, 2002, Perraudin, 2004).

Ainsi, l'objectif général de ce travail de recherche était de caractériser chimiquement les NHAP et OHAP dans l'air ambiant et ceci dans différents milieux : trafic, urbain, péri-urbain, rural et altitude. La répartition entre la phase gazeuse et particulaire de ces composés, leur répartition en fonction de la taille des particules mais aussi leur origine (primaire ou secondaire) ont été étudiées. Ce travail a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire de Physico et Toxico-Chimie des systèmes naturels (LPTC) et le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM) de l'Université de Bordeaux 1, notamment en ce qui concerne la réactivité des HAP. Ces deux laboratoires étudient, en chambre de simulation, la réactivité des HAP en présence d'oxydant(s) (NO_2 , O_3 , $\text{OH}\dots$) (Esteve, 2002, Perraudin, 2004). Les composés identifiés en chambre de simulation ont donc été comparés à ceux quantifiés en atmosphère réelle.

2) Développement analytique

La durée et le coût de l'analyse des HAP oxygénés et nitrés peuvent en partie expliquer le peu de données disponibles sur ces composés dans l'air ambiant. En effet, contrairement aux HAP, l'analyse de leurs dérivés polaires nécessite de nombreuses étapes de purification et de préconcentration des échantillons. Ceci est particulièrement vrai pour des composés tels que les NHAP qui sont présents à de très faibles concentrations dans l'atmosphère (de l'ordre de 100 pg.m^{-3} en phase particulaire pour les composés les plus abondants). De plus, aucune valeur certifiée sur des matériaux de référence [ceux du National Institute of Standards and Technology (NIST) en l'occurrence] n'existe pour ces classes de composés.

Ainsi, la première étape de travail de recherche a été de réaliser la mise au point d'une méthode d'analyse simultanée des NHAP et OHAP sur des matrices complexes, facile à mettre en œuvre et utilisable en routine (article n°1).

Les échantillons collectés ont été extraits au dichlorométhane par extraction liquide sous pression. Les extraits ont ensuite été divisés en deux fractions : l'une pour l'analyse des HAP par HPLC/Fluorescence-UV et l'autre pour l'analyse des OHAP et NHAP. Les deux fractions ont ensuite été réduites sous flux d'azote et reprises dans un volume connu d'acétonitrile pour la fraction destinée à l'analyse des HAP, et de dichlorométhane pour celle dédiée à l'analyse des OHAP et NHAP. Enfin, l'analyse des dérivés polaires des HAP a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en mode ionisation chimique négative (GC/NICI-MS) après une étape de purification par extraction sur phase solide (alumine puis silice). Au final, 17 NHAP et 9 OHAP ont été quantifiés simultanément par ce protocole analytique. Cette méthode a été validée par l'analyse d'un matériau de référence (SRM 1649 : poussières urbaines) dont les résultats ont été comparés à ceux rapportés par quelques auteurs dans la littérature (tableau IV.1 et IV.2). Les résultats obtenus sont tout à fait comparables à ceux des autres études et la répétabilité du protocole analytique est bonne. L'intérêt majeur de cette méthode d'analyse est qu'elle permet une détermination simultanée des concentrations des NHAP et OHAP ce qui constitue un gain de temps très important. Le nombre de composés ainsi quantifiés est simplement limité par la disponibilité des poudres ou solutions étalons.

Tableau IV.1 Concentrations des OHAP déterminées dans le matériau de référence SRM 1649a (poussières urbaines) (ng.g⁻¹)

OHAP	Cette étude ^a	Fernandez and Bayona, 1992 ^b	Durant et al., 1998 ^c	Cho et al., 2004 ^d
1-Naphtaldéhyde	199 (59)*	-	-	-
9-Fluorénone	1110 (139)	300 (30)	1600 (110)	-
9-Phénanthrèncarboxaldéhyde	247 (33)	-	-	-
9,10-Anthraquinone	2238 (363)	220 (40)	2700 (120)	2030 (192)
1,4-Anthraquinone	nd**	-	-	-
Benzo[a]fluorénone	3512 (284)	1890 (300)	1900 (210)	-
Benzo[b]fluorénone	4845 (812)	1570 (20)	5010 (470)	-
Benzanthrone	3715 (872)	1310 (20)	4500 (340)	-
Benz[a]anthracène-7,12-dione	8459 (797)	7465 (1100)	2400 (250)	-

* moyenne (écart type) ; ** non détecté

^a concentrations déterminées par GC/NICI-MS, n=6

^b concentrations déterminées par GC/EI-MS après purification par chromatographie gel perméation (GPC) et chromatographie liquide phase normale (NP-LC), n=1

^c concentrations déterminées par GC/EI-MS après purification par chromatographie sur colonne ouverte et HPLC, n=1 (3 injections)

^d concentrations déterminées par GC/EI-MS après dérivation, n=12

Tableau IV.2 Concentrations des NHAP déterminées dans le matériau de référence SRM 1649a (poussières urbaines) (ng.g⁻¹)

NHAP	Cette étude ^a	Bamford et al., 2003 ^b	Chiu and Miles, 1996 ^c	Exercice d'intercomparaison	
				NIST ^d	Environment Canada ^e
1-Nitronaphtalène	12,5 (2,6)*	6,8 (0,3)	-	-	-
2-Nitronaphtalène	12,0 (2,4)	10,0 (0,5)	-	-	-
2-Nitrofluorène	<0,4	<5	<2	-	-
9-Nitroanthracène	39,1 (4,2)	35,9 (0,6)	34,0 (1,0)	33,9 (0,9)	6,4 (0,9)
9-Nitrophénanthrène	1,9 (0,5)	1,7 (0,1)	<2	-	-
3-Nitrophénanthrène	34,0 (3,4)	22,0 (0,6)	-	-	-
3+2-Nitrofluoranthène*	316,1 (47,4)	286,5 (32,8)	315,0 (29,0)	334,8 (15,8)	225,0 (20,0)
4-Nitropyrene	6,0 (0,9)	5,5 (0,6)	-	-	-
1-Nitropyrene	104,5 (6,4)	71,5 (5,1)	78,0 (8,0)	79,5 (3,5)	60,8 (1,1)
2-Nitropyrene	190,0 (51,4)	24,4 (4,0)	-	-	-
7-Nitrobenz[a]anthracène	11,1 (7,2)	35,1 (3,6)	25,0 (1,0)	29,5 (0,7)	19,3 (0,9)
6-Nitrochrysène	1,8 (0,3)	4,4 (0,2)	3,0 (0,6)	<5	3,9 (0,1)
1,3-Dinitropyrene	<4	<2	<10	-	-
1,6-Dinitropyrene	<3	<4	<10	-	-
1,8-Dinitropyrene	<4	<2	<10	-	-
6-Nitrobenzo[a]pyrène	25,0 (6,7)	<40	<0,8	<5	122,0 (9,0)

* moyenne (écart type)

^a concentrations déterminées par GC/NICI-MS, n=6^b concentrations déterminées par GC/NICI-MS, n=3^c concentrations déterminées par GC/HRMS (spectrométrie de masse haute résolution), n=3^d concentrations déterminées par GC/MS et rapportées dans Schantz et al., 2003 , n=3^e concentrations déterminées par GC/MS et rapportées dans Schantz et al., 2003, n=3

3) Campagnes de prélèvements

Afin d'atteindre les objectifs de cette étude, trois campagnes de prélèvements ont été réalisées sur des sites aux caractéristiques variées : urbain, péri-urbain, rural et altitude. Les deux premières campagnes de terrain ont été réalisées au sein du programme de recherche POLLution des Vallées alpines (POVA) dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne au cours de l'hiver 2002-2003 et de l'été 2003. La dernière campagne a été réalisée dans la région de Marseille au cours de l'été 2004.

Lors de ces trois campagnes de terrain, les échantillons ont été collectés au moyen de deux types de préleveur :

- des préleveurs automatiques à haut débit équipés d'une tête de prélèvement PM_{10} (Digitel DA-80, débit : $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) qui permettent de collecter la phase particulaire et la phase gazeuse des HAP et de leurs dérivés. Avec ce type d'appareil, le pas de prélèvement était de 12 h soit deux prélèvements par jour : 8 h/20 h et 20 h/8 h (heure locale).
- des impacteurs en cascade (Graseby Andersen, débit : $35 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) qui permettent de séparer les particules en fonction de leur taille (6 étages, de $50,0 \mu\text{m}$ à $0,39 \mu\text{m}$, plus un filtre total : $0,01\text{-}0,39 \mu\text{m}$). Le pas de prélèvement était de 24 h et le lancement était quasi-simultané avec celui des DA-80 à 8h (heure locale).

a) Le programme de recherche POLLution des Vallées Alpines (POVA)

Ce programme de recherche (article n°2) a été initié suite à l'accident du tunnel du Mont-Blanc le 24 mars 1999 qui a stoppé net le transit international dans la vallée de Chamonix, réduisant ainsi au minimum le nombre de camions dans ce couloir alpin. Assumant la majorité du report du trafic, le nombre de poids lourds dans la vallée de la Maurienne a quant à lui considérablement augmenté, alors même que la réalisation de l'autoroute permettant l'accès au tunnel du Fréjus n'était pas achevée. La circulation dans cette vallée était alors aussi importante que celle prévue pour 2010. Dans ce contexte particulier, les principaux objectifs de ce programme de recherche étaient les suivants :

- dresser un état des lieux comparatif de la pollution liée au trafic véhiculaire en vallée de Chamonix et de la Maurienne, avant et après la réouverture du tunnel du Mont-Blanc ;
- évaluer les parts respectives des différents types d'émissions : biogéniques et anthropiques (émissions véhiculaires, émissions industrielles, émissions domestiques, feux de végétaux) et déterminer leurs variabilités en fonction des conditions environnementales ;
- développer un outil opérationnel de modélisation de la dispersion de la pollution atmosphérique appliqué au cas des vallées alpines, directement exploitable par L'Air de l'Ain et des Pays de Savoie (Air-APS), ce qui permettrait de réaliser des études de scénario ;
- initier des études d'impact de la pollution dans ces deux vallées, avec l'établissement de cartes d'exposition en fonction des études de scénario.

Dans ce cadre, les objectifs propres à notre étude sur les HAP et leurs dérivés étaient :

- apporter des données relatives aux niveaux d'exposition de la population à des composés toxiques ;
- évaluer l'influence des sources de combustion en s'intéressant aux contributions relatives de certains HAP caractéristiques ;
- évaluer l'importance des sources secondaires des dérivés des HAP ;
- étudier la partition gaz/particule et la distribution en taille des HAP et de leurs dérivés.

b) Campagne de terrain dans la région de Marseille

Cette dernière campagne de prélèvements réalisée au cours de l'été 2004 dans la région de Marseille avait pour objectif la caractérisation des HAP et de leurs dérivés dans un milieu urbain présentant potentiellement des concentrations en ozone relativement importantes afin d'évaluer la réactivité des HAP et donc la formation des dérivés nitrés et oxygénés en présence d'oxydants en fortes concentrations (O₃, notamment).

4) Artéfacts de prélèvement des HAP et de leurs dérivés

L'étude des artéfacts de prélèvement est annexe au thème principal de cette thèse. Elle comporte deux volets. Le premier, pour lequel nous avons apporté notre contribution ainsi que le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME, Université de Savoie), concerne la comparaison entre les systèmes de prélèvements conventionnels des HAP et un système muni d'un tube dénudeur placé en amont du filtre de collecte des particules. Cette étude est menée par le Laboratoire Chimie et Environnement (LCE, Université de Provence) et notamment par Mathieu Goriaux (Goriaux, 2006) (article n°3). Le deuxième suggère plus globalement des précautions à prendre quant au prélèvement des HAP et de leurs dérivés suite à des résultats surprenants obtenus sur les NHAP lors des différentes campagnes de prélèvements (article n°4).

Compte tenu de leur toxicité avérée, un des axes de recherche prioritaire d'études réalisées sur le terrain concerne la mesure des HAP dans l'atmosphère. Le prélèvement des composés semi-volatils tels que les HAP est compliqué par les échanges existants entre la phase gazeuse et la phase particulaire. De plus, l'impact des HAP sur la santé dépend de leur état physique (gazeux ou particulaire) et exige donc l'analyse des deux phases.

Le prélèvement des HAP est généralement réalisé en utilisant des préleveurs haut ou bas débit. La phase particulaire est collectée en premier sur un filtre et la phase gazeuse est piégée en aval du filtre sur un adsorbant solide. Le succès de cette technique est lié à sa robustesse et à sa facilité de mise en œuvre. Malheureusement, cette technique d'échantillonnage souffre de divers artefacts de prélèvement : pour la phase particulaire, un artefact positif (surestimation des concentrations) dû à l'adsorption des composés gazeux sur le filtre et un artefact négatif (sous estimation des concentrations) résultant de la volatilisation des HAP particulaires présents sur le filtre (artefact donc positif pour la phase gazeuse). Les HAP peuvent aussi être dégradés chimiquement au cours du prélèvement par oxydation par NO_x , OH et O_3 . Afin de minimiser ces artefacts de mesure, des préleveurs munis de tubes dénudeurs ont été développés. Les systèmes de prélèvements munis d'un tube dénudeur sont conçus pour piéger la phase gazeuse, en amont du filtre de collecte, sur un adsorbant solide réparti sur la surface du piège. Cette technique de prélèvement permet d'éviter tout phénomène d'adsorption de la phase gazeuse sur le filtre et réduit l'artefact de désorption en collectant la fraction volatilisée sur un adsorbant placé en aval du filtre de collecte. Finalement, la dégradation chimique des HAP est aussi réduite car l'adsorbant réparti sur les parois du tube dénudeur est capable de piéger les espèces oxydantes présentes en phase gazeuse.

Ainsi, l'objectif de l'étude à laquelle nous avons participé (article n°3 et thèse de Mathieu Goriaux, 2006) était de comparer les concentrations en HAP déterminées par des systèmes de prélèvements conventionnels et par des systèmes équipés de tubes dénudeur dans des conditions environnementales variées et en atmosphère réelle. Six campagnes de prélèvements (3 en hiver et 3 en été) ont donc été réalisées sur trois sites différents correspondant à un total de 74 échantillons.

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que, pour la majorité des échantillons et pour la majorité des HAP particulaires, les concentrations atmosphériques des HAP déterminées avec le système dénudeur sont plus importantes que celles déterminées par les systèmes de prélèvements conventionnels (figure IV.1). Le rapport R_{PAH} entre les concentrations déterminées par le système dénudeur et celles déterminées par le préleveur conventionnel ($C_{\text{PAH}} \text{ préleveur dénudeur} / C_{\text{PAH}} \text{ préleveur conventionnel}$) varie selon le HAP considéré et décroît selon l'ordre des HAP suivant : benzo[a]pyrène > benzo[g,h,i]pérylène > pyrène $\approx$ benz[a]anthracène $\approx$ benzo[b]fluoranthène $\approx$ benzo[k]fluoranthène. Enfin, les différences observées varient d'une campagne de terrain à l'autre. Les différences les plus importantes sont observées en conditions hivernales et froides caractérisées par de fortes concentrations en HAP tandis que les plus faibles différences sont constatées lors des campagnes estivales.

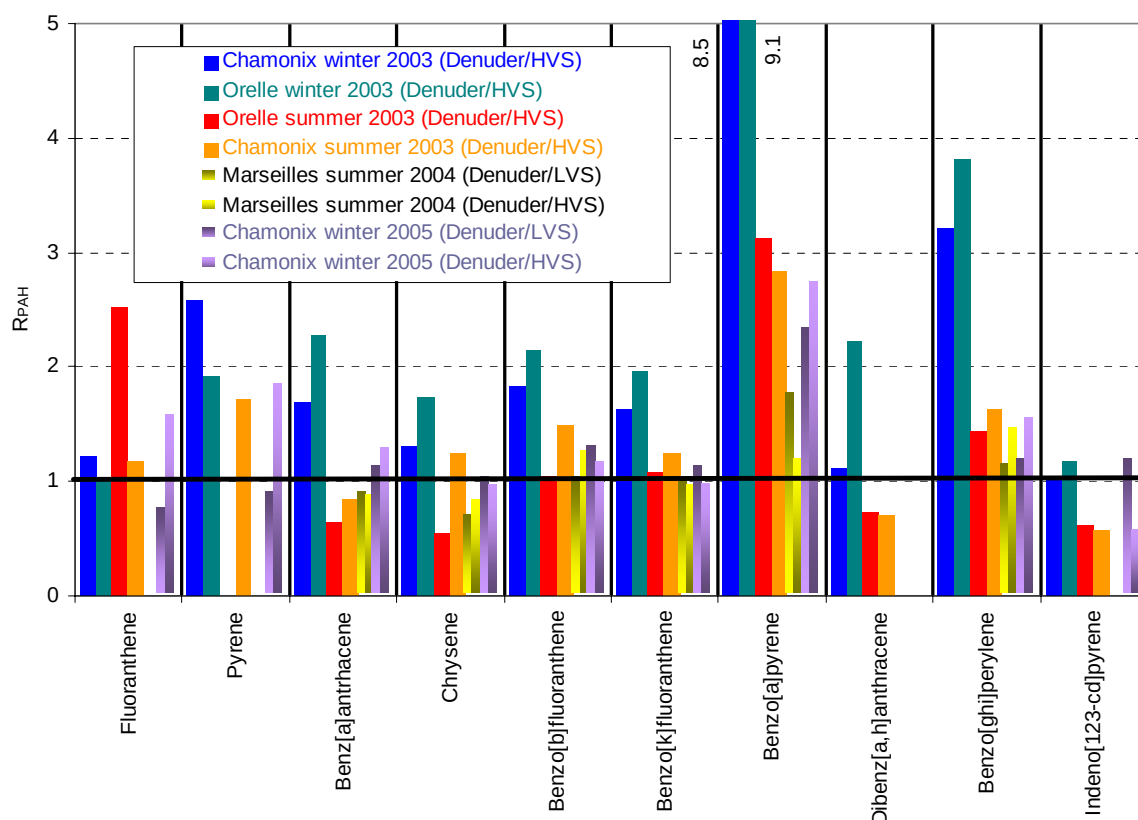


Figure IV.1 : Valeurs moyennes de R_{PAH} (C_{PAH} préleveur dénudeur / C_{PAH} préleveur conventionnel) obtenues pour chaque campagne de terrain.

Pour expliquer les différences observées, les hypothèses de volatilisation et/ou de la dégradation chimique des HAP présents sur le filtre dans le préleveur conventionnel ont été testées.

Aucun lien n'a été mis en évidence entre la pression de vapeur saturante des HAP (paramètre qui dépend aussi de la température ambiante) et le rapport R_{PAH} . Cela ne signifie pas pour autant que le phénomène de volatilisation des composés collectés sur le filtre avec les préleveurs conventionnels n'existe pas mais qu'il est somme toute minime et qu'il ne permet donc pas d'expliquer les différences observées entre les deux types de préleveur.

Le tube dénudeur utilisé dans cette étude piège la phase gazeuse sur un adsorbant (résine XAD-4) réparti sur ses parois. Cet adsorbant piège également les composés oxydants gazeux tel que l'ozone. Des tests réalisés en laboratoire par le LCE ont montré que dans les conditions de teneurs en ozone rencontrées lors des différentes campagnes de terrain, la totalité de l'ozone était piégée par le tube dénudeur. Ainsi, au cours du prélèvement, le filtre placé en aval du tube dénudeur n'est pas exposé (ou très peu) à l'ozone atmosphérique. Ceci réduit considérablement l'artéfact de dégradation chimique des HAP par réaction avec O_3 et explique les plus fortes concentrations déterminées avec ce type de système de prélèvement par rapport au préleveur conventionnel.

Le piégeage par le tube dénudeur des autres oxydants mentionnés, comme NO_x et OH n'a pas été étudié. En effet, la cinétique de réaction des HAP avec NO_x est beaucoup plus lente que celle avec O_3 et est donc d'une importance mineure. Le radical OH a une durée de vie très faible (de l'ordre de la seconde) et du même ordre de grandeur que le temps de résidence des espèces gazeuse dans le tube dénudeur. Ainsi, une importante fraction de OH est détruite dans le dénudeur. De plus, le dénudeur a été conçu pour que toutes les espèces gazeuses atteignent les parois du tube. Il est généralement admis que OH est désactivé par contact avec n'importe quelle surface solide et ainsi, le filtre placé en aval du tube n'est pas exposé au radical OH au cours du prélèvement contrairement au système de prélèvement conventionnel. Les effets de OH et O_3 étant additifs, ils expliquent les plus fortes concentrations mesurées avec le système de prélèvement équipé d'un tube dénudeur.

Contrairement à certaines études précédentes (Schauer et al., 2003), aucune corrélation n'a été trouvée entre R_{PAH} et la teneur en ozone. La dégradation chimique des HAP est complexe et ne peut être réduite à une simple relation mathématique qui, si elle existait, serait spécifique d'un site d'échantillonnage. La dégradation chimique des HAP dépend de nombreux paramètres tels que les sources des HAP, la nature chimique et l'âge des particules, l'humidité relative... La dégradation des HAP a également lieu dans l'atmosphère par photolyse et par réaction chimique avec les oxydants atmosphériques. Dans les deux cas, elle concerne essentiellement les composés adsorbés à la surface des particules et est beaucoup plus faible pour ceux inclus dans le volume même des particules. Elle dépend du temps de résidence des particules dans l'atmosphère. Ainsi, pour des sites éloignés des sources d'émission des HAP, la dégradation de ces composés au cours de leur transport dans l'atmosphère est prépondérante. L'artéfact de dégradation au cours du prélèvement est négligeable et les HAP n'ayant pas réagis sont protégés par la particule car ils sont dans son volume. Pour des sites proches des sources, les HAP ne seront pas affectés par la dégradation atmosphérique. Le phénomène de dégradation aura lieu au cours du prélèvement sur le filtre de collecte et son importance dépendra de la teneur en ozone et autres oxydants.

Dans le cas de nos prélèvements réalisés sur un site urbain à Marseille en été, les conditions d'échantillonnages étaient caractérisées par une importante photochimie et des fortes teneurs en ozone propices à une dégradation rapide des HAP avant leur collecte. Dans ce cas, la différence entre les deux types de préleveur était minime (R_{PAH} faibles). Cette différence était maximale (R_{PAH} élevés) lors des prélèvements réalisés en hiver dans la vallée de Chamonix sur un site influencé par des sources de HAP relativement proches (trafic automobile et combustion du bois pour le chauffage domestique). Les faibles températures, les faibles concentrations en ozone et le faible temps de résidence des HAP dans l'atmosphère suggèrent une faible dégradation atmosphérique des HAP. Malgré les faibles teneurs en oxydants, les HAP particuliers collectés sur le filtre par le préleveur conventionnel vont réagir au cours du prélèvement en raison du temps d'échantillonnage important (12 h).

Enfin, en été, dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne, les concentrations en HAP observées sont plus faibles car la source chauffage domestique est absente. La photochimie et la capacité oxydante de l'atmosphère sont plus importantes. La dégradation des HAP a lieu dans l'atmosphère et la différence de détermination des concentrations en HAP entre les deux systèmes de prélèvements était donc faible (R_{PAH} faibles).

L'hypothèse d'une dégradation des HAP particuliers dans l'atmosphère et sur le filtre dans le cas des préleveurs conventionnels semble donc être l'explication la plus probable quant aux différences constatées entre des deux types de systèmes de collecte. Afin de confirmer cette hypothèse, il serait intéressant d'étoffer le jeu des données disponible avec des prélèvements dans des conditions environnementales aussi variées que possible. La détermination des produits de dégradation (OHAP et NHAP) sur les deux systèmes de prélèvements pourrait la consolider.

A l'heure actuelle, les mesures des concentrations en HAP sont réalisées sans filtre à ozone et sont donc soumises à caution car la sous estimation de ces concentrations peut être de plus de 200%. Ceci est d'autant plus vrai à proximité des sources d'émissions et pour des composés très réactifs tels que le benzo[a]pyrène qui a malheureusement été choisi par l'Union Européenne comme HAP de référence et notamment en terme de niveau de concentration des HAP dans l'atmosphère.

La nécessité d'utiliser des filtres à oxydants pour la mesure des HAP et de leurs dérivés (NHAP et OHAP) a aussi été mise en évidence suite à des résultats anormaux obtenus lors des campagnes de prélèvements d'hiver 2002-2003 du programme POVA (article n°4).

Lors de chaque campagne de terrain de ce travail de doctorat (POVA hiver 2002-2003 et été 2003, Marseille été 2004) certains sites ont été instrumentés par les deux types de préleveurs (Digitel DA-80 et impacteur en cascade) mis en parallèle (section II.2). Les concentrations de chaque HAP, OHAP et NHAP déterminées par chaque type d'appareil ont été comparées en sommant les concentrations de chaque étage de l'impacteur et moyennant les deux prélèvements consécutifs de 12 h réalisés avec les DA-80 (figure IV.2). Seuls les composés exclusivement présents en phase particulaire sont pris en compte et tous les sites sont confondus. Les résultats sont présentés selon la saison des campagnes de terrains (hiver ou été).

En période estivale, pour les trois familles de composés, les coefficients de corrélation sont bons indiquant une bonne proportionnalité entre les deux types de préleveur. Les ordonnées à l'origine sont très faibles indiquant une absence de biais systématique de collecte. Enfin les pentes sont très proches de 1 indiquant des artéfacts positifs ou négatifs de prélèvements minimes ou du moins similaires.

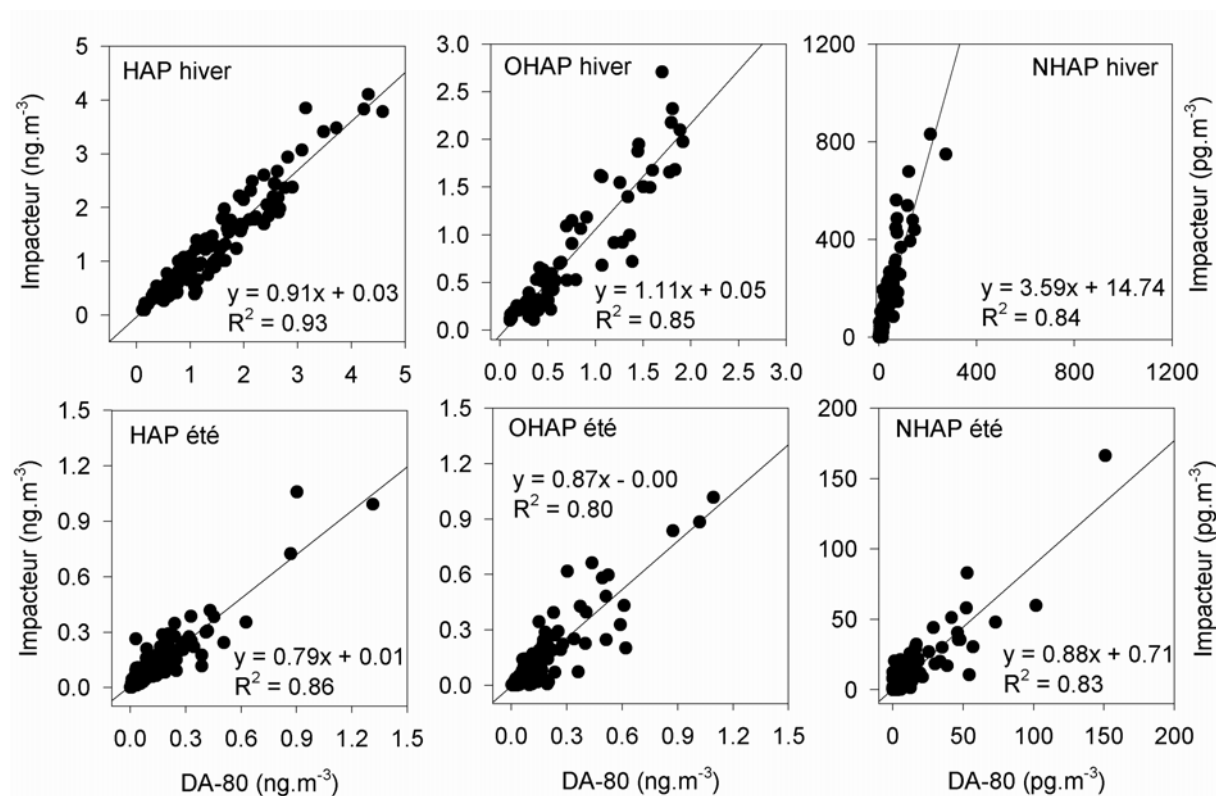


Figure IV.2 : Comparaison des concentrations particulières des HAP, OHAP et NHAP déterminées par la méthode classique de filtration (DA-80, tête PM₁₀) et par un impacteur en cascade en période hivernale et estivale (tous les sites de prélèvements confondus).

Ainsi, compte tenu de l'incertitude sur l'analyse des HAP, OHAP et NHAP, les concentrations déterminées par les deux systèmes de collecte sont équivalentes. En hiver, la même conclusion peut être faite pour les HAP et OHAP avec des différences non significatives entre les deux préleveurs. Pour les NHAP, les résultats sont radicalement différents. Si la corrélation entre les deux préleveurs est bonne et l'ordonnée à l'origine faible, la pente de la régression linéaire est quant à elle significativement différente de 1. Les concentrations individuelles des NHAP sont surestimées d'un facteur 3 à 4 par l'impacteur par rapport au DA-80.

Afin de trouver l'origine des différences observées plusieurs hypothèses ont été envisagées : biais analytique, production ou destruction des NHAP au cours du prélèvement.

L'hypothèse d'un biais analytique a rapidement été écarté car la méthode d'analyse ici employée a été appliquée sur un matériau de référence (SRM1649a : poussières urbaines) et a donné des résultats tout à fait comparables à ceux rapportés dans la littérature et très répétables [coefficient de variation moyen (moyenne/écart type) de l'ordre de 0.2] (voir section IV.2 et article n°1). Dans ce protocole analytique les OHAP et les NHAP sont analysés simultanément, le biais analytique, s'il existait, devrait être observé de la même manière pour les deux classes de composés.

Enfin, les différences les plus importantes sont observées pour les échantillons d'hiver alors que ce sont les plus concentrés et donc ceux où l'erreur analytique, à priori, est la plus faible.

La formation de NHAP au cours du prélèvement ne peut pas non plus expliquer les différences observées entre les deux préleveurs en hiver. En effet, plusieurs études ont montré que la formation de NHAP par réaction hétérogène entre les HAP collectés sur un filtre et les oxydes d'azote n'était absolument pas significative et ne posait donc pas de problème quant au prélèvement des NHAP dans l'air ambiant (Arey et al., 1988b, Brorstrom et al., 1983, Dimashki et al., 2000). Enfin, si la formation de NHAP devait avoir lieu, elle serait plus facilement observée en été, quand les concentrations atmosphériques des composés initiateurs de la réaction de formation à partir des HAP, NO_2 , OH et NO_3 , sont maximales.

La voie de dégradation majeure des NHAP comme des HAP est la photolyse. Ce paramètre n'intervient pas dans le cas de nos prélèvements car les filtres de collecte installés au coeur même des préleveurs sont protégés de la lumière du soleil. La seconde voie de dégradation de ce type de composés est par réaction chimique avec les oxydants atmosphériques mais a été rapportée comme négligeable lors de précédentes études (Atkinson et al., 1989b, Feilberg et al., 1999). Néanmoins, elle pourrait jouer un rôle en étant combiné à la différence de méthodologie des deux préleveurs utilisés (filtration / impaction). En effet, la probabilité de contact entre les espèces oxydantes gazeuses et les composés collectés est plus importante sur les unités de filtration (filtre total de l'impacteur et filtre pour le DA-80). Dans les cas des étages intermédiaires de l'impacteur, le flux d'air est seulement en contact avec la surface des substrats d'impaction et donc des particules. Ainsi, la dégradation des composés collectés sur les étages intermédiaires de l'impacteur en cascade est théoriquement beaucoup plus faible que pour ceux collectés sur les unités de filtration. Néanmoins, les différences observées sont les plus importantes dans le cas des échantillons d'hiver, les NHAP étant majoritairement présents sur le filtre total de l'impacteur. La différence de méthodologie n'explique donc pas les différences de concentrations constatées. Finalement, l'utilisation du chauffage de la tête de prélèvement PM_{10} du DA-80 semble jouer un rôle majeur sur les différences constatées. En effet, ce chauffage, utilisé uniquement en hiver pour prévenir toute surcharge de la turbine de prélèvement, induit une augmentation de la température interne du préleveur DA-80 pouvant atteindre 25°C de plus. Ce système de chauffage n'existe pas sur les impacteurs en cascade. Dans ce dernier cas, les composés collectés restent à température ambiante (très souvent négatives en hiver). La différence de température entre l'air ambiant extérieur et l'atmosphère ambiante intérieure de l'appareil où est placé le filtre de collecte pourrait intensifier les réactions de dégradation des NHAP par les oxydants atmosphériques (figure IV.3). Dans le même temps, les plus faibles températures dans l'impacteur en cascade semblent stabiliser les composés collectés. La température ne semble pas jouer un rôle sur la dégradation des autres classes de composés comme les HAP et les OHAP. Cependant, à notre connaissance aucune relation n'a jamais été mise en évidence entre la dégradation chimique des HAP et de leurs dérivés et une augmentation de la température qui pourrait confirmer notre hypothèse.

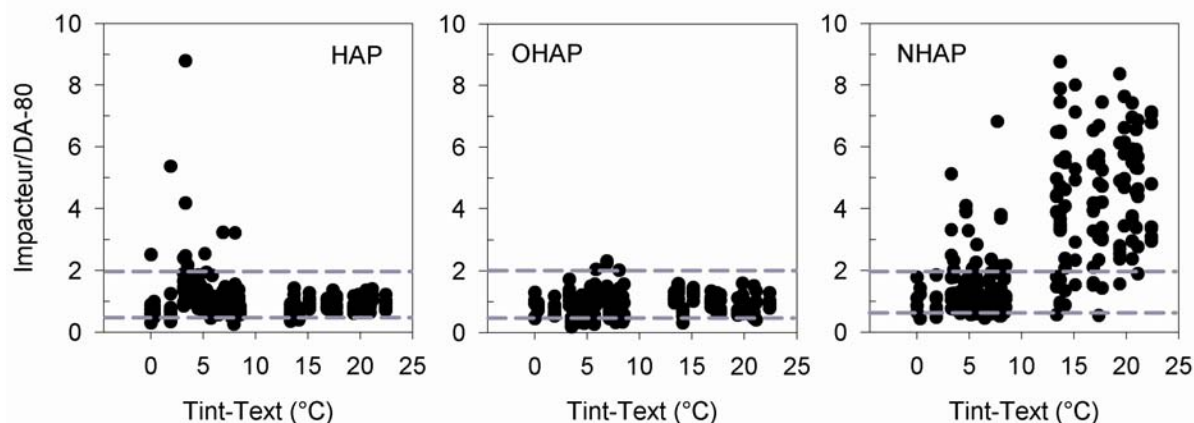


Figure IV.3 : *Rapports des concentrations en HAP, OHAP et NHAP déterminées par l'impacteur en cascade et par la méthode de filtration classique (DA-80) en fonction de la différence entre la température moyenne interne du DA-80 et la température moyenne de l'air ambiant extérieur (tous les sites sont pris en compte).*

Finalement, ces résultats montrent, une fois de plus, la nécessité d'utiliser des filtres à oxydants (notamment O_3) pour prévenir tout artéfact de dégradation des HAP et de leurs dérivés au cours du prélèvement. De plus, l'utilisation du système de chauffage des têtes de prélèvements est déconseillée.

5) Concentrations des OHAP et NHAP

Malgré leur caractère toxique, le nombre d'études concernant les NHAP et OHAP dans l'air ambiant reste relativement limité surtout pour les OHAP. Ainsi, les concentrations atmosphériques de ces composés sont très peu renseignées. Les études portant sur les NHAP sont les plus nombreuses mais elles portent souvent sur un nombre limité de composés (généralement les isomères du nitrofluoranthène et du nitropyrene) et ne concernent que la phase particulaire. Seule l'étude de Bamford et Baker (Bamford and Baker, 2003) prend en compte la phase gazeuse et particulaire sur une grande variété de NHAP. Les études concernant les OHAP sont encore plus limitées et, comme cela a été précisé dans l'introduction de cette synthèse, si de nombreux OHAP ont été identifiés dans l'atmosphère, très peu ont été quantifiés.

Les résultats obtenus lors des campagnes de prélèvements au cours de ce travail de doctorat permettent donc d'alimenter la base de données sur les dérivés des HAP en fournissant les concentrations atmosphériques, en phase gazeuse et particulaire, de 9 OHAP et de 17 NHAP pour des conditions météorologiques (hiver et été) et des atmosphères variées (urbaine, sub-urbaine, rurale, altitude, trafic...) (articles n°5 et 7).

Globalement, les niveaux de concentration des OHAP déterminés lors de différentes campagnes de terrain sont du même ordre de grandeur que ceux des HAP (de 0,1 à 10 ng.m⁻³ en moyenne) tandis que les niveaux de concentration des NHAP sont de 1 à 2 ordres de grandeurs inférieurs (de 1 à 100 pg.m⁻³ en moyenne). Les niveaux de concentration des OHAP et NHAP sont représentatifs des caractéristiques des sites de prélèvements avec les concentrations les plus importantes mesurées sur les sites les plus proches des sources directes d'émissions (émissions véhiculaires et liées au chauffage en hiver) et des concentrations de plus en plus faibles à mesure que l'on s'éloigne de sources de pollution. Le site d'altitude instrumenté dans la vallée de Chamonix (Plan de l'Aiguille, 2263 m) correspond à un « niveau zéro » avec une absence de sources directes de pollution à proximité et des niveaux de concentration très faibles (proches des limites de quantification). Comme pour les HAP, les concentrations des NHAP et OHAP, déterminées en période hivernale, sont environ 10 fois plus importantes que celles déterminées en été. Ceci peut s'expliquer par la présence d'une source d'émission additionnelle de ces composés (chauffage), d'une photolyse moins importante et de conditions météorologiques favorables à une accumulation des polluants (inversions thermiques). Ce résultat est important car il indique que, contrairement à certaines études antérieures qui ont rapportées des concentrations plus importantes en été qu'en hiver pour certains dérivés des HAP (voir section I.B.7.a.v et I.B.7.b.iii), dans notre cas, quelque soient les NHAP ou les OHAP considérés, leur origine semble essentiellement primaire. Les concentrations journalières de ces composés présentent également de fortes variations liées à leurs sources (primaires et/ou secondaires) et à leurs puits (photolyse, dépôt sec et humide...).

Des 17 NHAP et 9 OHAP mesurés, seule la 1,4-antraquinone n'a jamais été détectée que cela soit en phase gazeuse ou en phase particulaire. En période hivernale et estivale, les OHAP les plus abondants sont la 9-fluorénone, la 9-10-antraquinone et le 1-naphtaldéhyde et représentent environ 20-70%, 10-60% et 10-40% de la concentration totale des OHAP mesurés. Des NHAP les plus abondants, le 9-nitroanthracène et le 2+3-nitrofluoranthène sont les plus récurrents quelque soit le site et la période de prélèvements considérée. Dans le cas des prélèvements réalisés en été dans les environs de Marseille, les composés les plus légers 1- et 2-nitronaphtalène, essentiellement associés à la phase gazeuse, étaient prépondérants (respectivement, 30-50% et 15-30% de la concentration totale en NHAP). Les isomères du nitropyrrène (1- et 2-nitropyrrène) sont aussi très abondants quelque soit la campagne de terrain prise en compte.

Les niveaux de concentration des OHAP observés lors des différentes campagnes de terrain sont similaires à ceux rapportés dans des études antérieures pour des périodes (hiver ou été) et des sites de prélèvements (urbain, péri-urbain ou rural) analogues.

Il est aussi important de noter que les niveaux de concentration observés sur les sites urbains, péri-urbains et ruraux des vallées Alpines sont comparables à ceux déterminés à Marseille et à ceux rapportés pour de grandes agglomérations telles que Paris, Portland, Salt Lake City, Houston, Boston (Etats-Unis), Alger (Algérie), Santiago (Chili) pour des saisons analogues alors que la population est bien moindre. Enfin, dans toutes les études antérieures, la 9-fluorénone et la 9,10-antraquinone sont aussi les plus abondants des OHAP mesurés.

Les concentrations atmosphériques des NHAP, comme le 1-, 2-nitropyrene et 2+3-nitrofluoranthene, mesurées lors des trois campagnes de terrains sont similaires à celles rapportées pour des saisons analogues et des sites urbains et péri-urbains situés dans ou à proximité des agglomérations telles que Rome, Naples, Milan (Italie), Athènes (Grèce), Barcelone (Espagne), São Paulo (Brésil), Los Angeles (Etats-Unis). Seule l'étude réalisée par Bamford et Baker (Bamford and Baker, 2003) nous permet de faire un comparatif des concentrations individuelles de chaque NHAP quantifié dans ce travail. Ainsi, excepté pour le 9-nitroanthracene et le 2+3-nitrofluoranthene, les concentrations individuelles des NHAP, déterminées sur les sites urbains et péri-urbains en hiver lors du programme POVA et en été lors de la campagne de terrain à Marseille, sont de 2 à 50 fois plus importantes que celles rapportées par Bamford et Baker à Baltimore pour des sites et des saisons comparables. Notons aussi, que les concentrations déterminées en hiver lors de cette étude avec les préleveurs DA-80 pourraient être 3 à 4 fois plus importantes (voir section IV.4 et article n°4).

6) Risque cancérigène

Le risque cancérigène a été estimé en utilisant les facteurs d'équivalence toxique (FET) (article n°5) et calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Risque cancérigène} = \left[\sum_i [\text{HAP}]_i \text{FET}_{\text{HAP}_i} + \sum_i [\text{NHAP}]_i \text{FET}_{\text{NHAP}_i} \right] \text{RU}_{\text{B[a]P}}$$

où $[\text{HAP}]_i$ et $[\text{NHAP}]_i$ sont les concentrations atmosphériques individuelles des HAP et des NHAP en ng.m^{-3} . FET_{PAHi} et $\text{FET}_{\text{NPAHi}}$ sont les facteurs d'équivalence toxique propres à chaque HAP et NHAP. Les données des FET utilisées proviennent de l'INERIS pour les HAP (Doornaert and Pichard, 2003) et de l'OEHHA (Office of Environmental Health Hazard Assessment) (OEHHA, 2002 and 2005) pour les NHAP (tableau IV.3). Aucune donnée n'est disponible pour les OHAP. Le B[a]P est le composé de référence pour les FET des HAP et de leurs dérivés et il a une valeur de FET fixée à 1. $\text{RU}_{\text{B[a]P}}$ est le risque unitaire cancérigène par inhalation ($=1,1 \times 10^{-6} (\text{ng.m}^{-3})^{-1}$) calculé à partir des facteurs de potentiel cancérigène (FPC) selon la relation suivante :

$$\text{RU}_i = \frac{\text{FPC}_i \times 20 \text{ m}^3}{70 \text{ kg} \times C}$$

avec FPC qui est le facteur de potentiel cancérigène par inhalation du composé i {égal à $3.9 (\text{mg/kg-jour})^{-1}$ pour le B[a]P}, 20 m^3 est le volume d'air de référence inhalé par jour par un être humain, 70 kg est la masse corporelle de référence d'un être humain et C le facteur de conversion des mg en ng ($=1 \times 10^6$) OEHHA, 2002 and 2005.

Les résultats obtenus pour chaque site de prélèvements et lors de toutes les campagnes de terrain réalisées au cours de ce travail de doctorat sont présentés sur la figure IV.4. Comme la phase gazeuse des HAP et de leurs dérivés n'a pas été prélevée sur tous les sites et afin de pouvoir comparer tous les sites de prélèvements, seuls les composés présents majoritairement en phase particulaire ont été pris en compte (9 HAP et 5 NHAP pour lesquels les valeurs des FET sont disponibles, voir tableau IV.3). De plus, les concentrations des NHAP déterminées avec le préleveur DA-80 en période hivernale ont été corrigées par un facteur 3,6 (voir section IV.4 et article n°3).

Tableau IV.3 : Facteurs d'équivalence toxique des HAP et NHAP (FET)

Composé	FET
<i>HAP^a</i>	
Benz[a]anthracène	0,1
Chrysène	0,01
Benzo[b]fluoranthène	0,1
Benzo[k]fluoranthène	0,1
Benzo[a]pyrène	1
Dibenz[a,h]anthracène	1
Benzo[g,h,i]pérylène	0,01
Indéno[1,2,3,c,d]pyrène	0,1
Coronène	0,001
<i>NHAP^b</i>	
1-Nitropyrene	0,1
4-Nitropyrene	0,1
6-Nitrochrysène	10
1,6-Dinitropyrene	10
1,8-Dinitropyrene	0,1

^a données issues de Doornaert and Pichard (2003).

^b données issues de OEHHA (2002 and 2005).

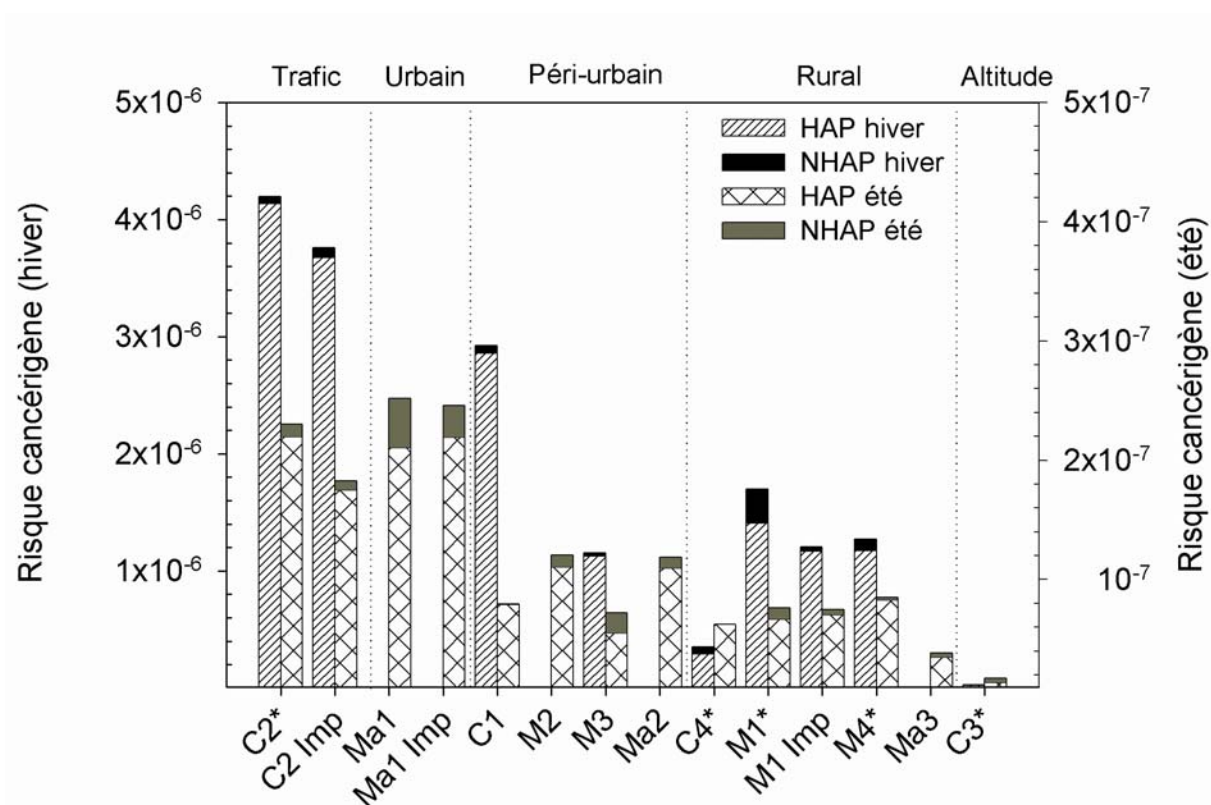


Figure IV.4 : Risque cancérogène total calculé à partir des concentrations atmosphériques de 9 HAP et 5 NHAP essentiellement associés à la phase particulaire pour les échantillons collectés lors des campagnes de terrain du programme POVA (vallée de Chamonix : C_k , vallée de la Maurienne M_k , hiver 2002-2003 et été 2003) et de Marseille (Ma_k , été 2004).

* Les concentrations des NHAP déterminées avec le préleveur DA-80 en période hivernale ont été corrigées par un facteur 3,6 (voir section IV.4 et article n°3).

Le risque cancérogène calculé pour la période hivernale est de 5 à 35 fois plus important qu'en période estivale. Il est plus élevé sur les sites proches des sources d'émission (urbain et trafic) en relation avec les plus fortes concentrations en HAP. Ainsi, conformément aux concentrations des HAP et NHAP, en hiver, le risque cancérogène est environ 2 fois plus important dans la vallée de Chamonix que dans la vallée de la Maurienne où il est à peu près similaire tout le long de la vallée. En été, le risque déterminé sur les sites proches des sources d'émission (trafic et urbain) est similaire pour les sites de la vallée de Chamonix et dans la région de Marseille alors qu'il est une nouvelle fois, plus faible dans la vallée de la Maurienne.

Le risque attribué aux NHAP peut atteindre 20% du risque total alors que seuls 5 composés sont pris en compte dans le calcul et que les niveaux de concentrations des NHAP sont de 1 à 2 ordres de grandeurs inférieurs à ceux des HAP. Les plus fortes contributions des NHAP au risque cancérigène sont observées en hiver et en été, sur les sites éloignés des sources de pollution tels que le site d'altitude du Plan de l'Aiguille (C3), les sites ruraux d'Argentières, Tigny et Plan d'Aups (C4, M1 et Ma3) et le site péri-urbain de Modane (M3). La formation de composés secondaires comme les NHAP accroît significativement le risque cancérigène sur les sites éloignés des sources de pollution. La détermination des concentrations atmosphériques des dérivés des HAP est donc très importante en terme d'évaluation des risques. En raison du manque de données disponibles, de futures investigations sur la toxicité des NHAP et plus particulièrement des OHAP sont nécessaires.

7) Sources primaires/formation en phase gazeuse des NHAP

Afin d'évaluer l'importance relative des sources primaires et de la formation en phase gazeuse des NHAP, une étude de rapports spécifiques entre NHAP a été réalisée pour toutes les campagnes de prélèvements (articles n°5 et 7). Le rapport de concentration du 2-nitrofluoranthène sur le 1-nitropyrène (2-NF/1NP) est généralement utilisé pour évaluer la contribution de ces deux sources (voir section I.B.7.a.vi) (Bamford and Baker, 2003, Ciccioli et al., 1989, Ciccioli et al., 1996, Feilberg and Nielsen, 2001, Marino et al., 2000, Zielinska et al., 1989a). Le 2-NF est uniquement produit par réaction en phase gazeuse entre le fluoranthène et NO₂ initiée par OH le jour et par NO₃ la nuit (Arey et al., 1986, Atkinson et al., 1987) tandis que le 1-NP est exclusivement issu des émissions directes (Arey, 1998, Nielson, 1984, Paputa-Peck et al., 1983). Ainsi, en prenant comme hypothèses des mêmes taux de destruction et de photolyse pour les deux composés (Fan et al., 1996, Feilberg and Nielsen, 2000, Kamens et al., 1994), un rapport inférieur à 5 suggère la prépondérance des sources primaires de NHAP tandis qu'un rapport supérieur à 5 montre l'importance de la formation des NHAP en phase gazeuse (Ciccioli et al., 1996). Dans le cas de notre étude, les deux isomères du nitrofluoranthène ne peuvent être séparés lors de l'analyse (2- et 3-nitrofluoranthène) (voir article n°1). Néanmoins, étant donné la faible proportion du 3-nitrofluoranthène rapportée dans les études antérieures [$< 1\%$ dans (Bamford and Baker, 2003, Zielinska et al., 1989b) et $< 50\%$ dans (Feilberg et al., 2001)] il est possible d'utiliser le rapport 2+3-NF/1-NP avec précaution en fixant une valeur seuil supérieure, de 10 au lieu de 5. Les rapports situés entre ces deux limites sont sujets à discussion.

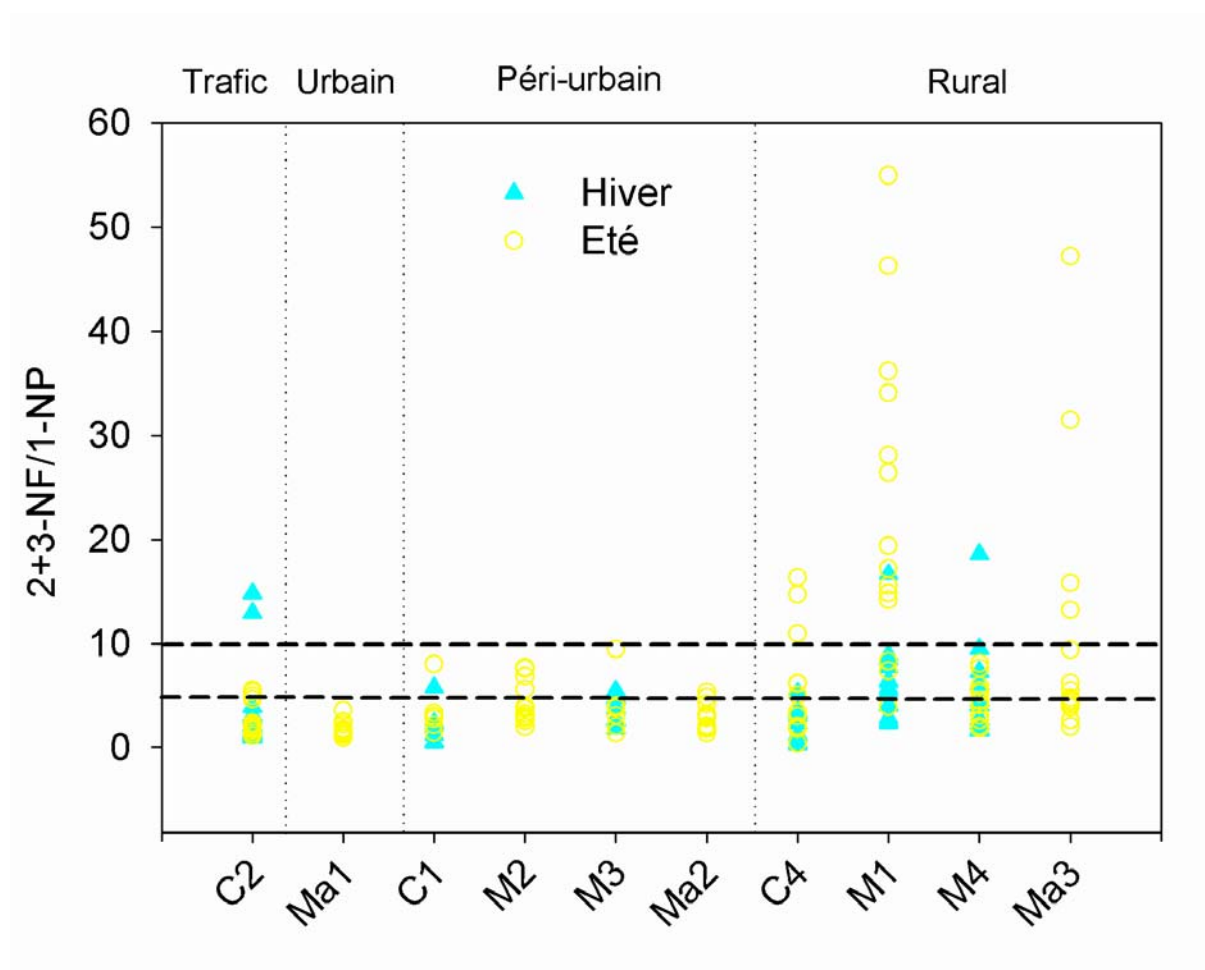


Figure IV.5 : Rapports 2+3-nitrofluoranthène/1-nitropyrène (2+3-NF/1-NP) pour les échantillons collectés lors des campagnes de terrain du programme POVA (vallée de Chamonix : C_k, vallée de la Maurienne M_k, hiver 2002-2003 et été 2003) et de Marseille (Ma_k, été 2004).

Les faibles rapports de 2+3-NF/1-NP observés sur les sites urbains et péri-urbains, quelque soient la campagne de terrain et la saison considérées (hiver ou été), indiquent que les sources des NHAP sont primaires sur ces sites (figures IV.5). La formation des NHAP par réaction en phase gazeuse est évidente en été et plus particulièrement sur les sites ruraux éloignés des sources directes de pollution (figures IV.5). La formation du 2-nitrofluoranthène dépend de la concentration en réactifs : fluoranthène, NO₂, radicaux OH et NO₃. Les concentrations des radicaux OH et NO₃ plus importantes en été sont dues aux températures et à l'intensité solaire plus élevées en cette période et conduisent à la formation de 2-nitrofluoranthène. Les rapports 2+3-NF/1-NP les plus importants sont relevés pour les sites ruraux. Le transport des masses d'air polluées depuis le lieu d'émission des polluants accroît le temps de résidence des réactifs dans l'atmosphère et augmente donc la probabilité de production atmosphérique du 2-nitrofluoranthène (Ciccioli et al., 1996).

Même si elle est plus limitée, la formation de NHAP en phase gazeuse peut également avoir lieu en période hivernale dans des conditions particulières (article n°7). Elle a clairement été mise en évidence sur les sites péri-urbains du Clos de l'Ours (C1) et trafic des Bossons (C2) (figure IV.4) lors de précipitations neigeuses durant lesquelles la photolyse des produits formés en phase gazeuse est plus limitée. Les NHAP ainsi formés ont le temps de s'adsorber sur les particules préexistantes et sont alors protégés de la photolyse (Atkinson and Arey, 1994). La production de NHAP a aussi été mise en évidence sur le site rural de Sollières (M4) (figure IV.5) suite à une accumulation importante de polluants et une fois de plus, lorsque la photolyse est limitée (précipitations neigeuses) et la concentration en NO_2 suffisante.

Le rapport 2-nitrofluoranthène/2-nitropyrène (2-NF/2-NP) est couramment utilisé afin d'évaluer l'existence et l'importance de la production des NHAP par réaction en phase gazeuse des HAP parents avec NO_2 et initiée par OH et/ou par NO_3 (Arey et al., 1989, Atkinson and Arey, 1994, Zielinska et al., 1989a). En effet, le 2-nitrofluoranthène est le produit majeur de la réaction du fluoranthène initiée le jour par OH (Arey et al., 1986) et est le seul nitrofluoranthène formé la nuit par la réaction initiée par NO_3 (Zielinska et al., 1986). Le 2-nitropyrène est uniquement formé la journée par la réaction du pyrène initiée par OH (Arey et al., 1986, Atkinson et al., 1990, Zielinska et al., 1986). Ainsi, un rapport 2-NF/2-NP proche de 10 indique que les réactions de jour initiées par OH sont prépondérantes tandis qu'un rapport supérieur à 100 suggère que les réactions nocturnes initiées par NO_3 sont la voie de formation majoritaire des NHAP en phase gazeuse.

Les résultats obtenus lors des trois campagnes de terrain montrent que les réactions en phase gazeuse de jour initiées par OH sont la voie de formation prépondérante des NHAP (articles n°5 et 7) (figure IV.6). Les valeurs des rapports 2+3-NF/2NP sont plus élevées en été qu'en hiver suggérant des concentrations en NO_3 suffisantes en cette saison pour initier les réactions de formation des NHAP la nuit. La présence du radical NO_3 dans l'atmosphère dépend de la température ambiante et des concentrations en O_3 et NO_2 . Ainsi, la concentration en radical NO_3 est très variable et la formation de NHAP initiée par ce radical peut être très importante dans certaines conditions atmosphériques.

Les valeurs des rapports 2+3-NF/2-NP les plus élevées ont été obtenues pour les prélèvements réalisés dans la vallée de la Maurienne l'été 2003 où les conditions de température et d'ensoleillement étaient les plus favorables, avec des concentrations en NO_2 et O_3 assez importantes pour former une quantité suffisante de NO_3 (figure IV.6, sites M1 et M2).

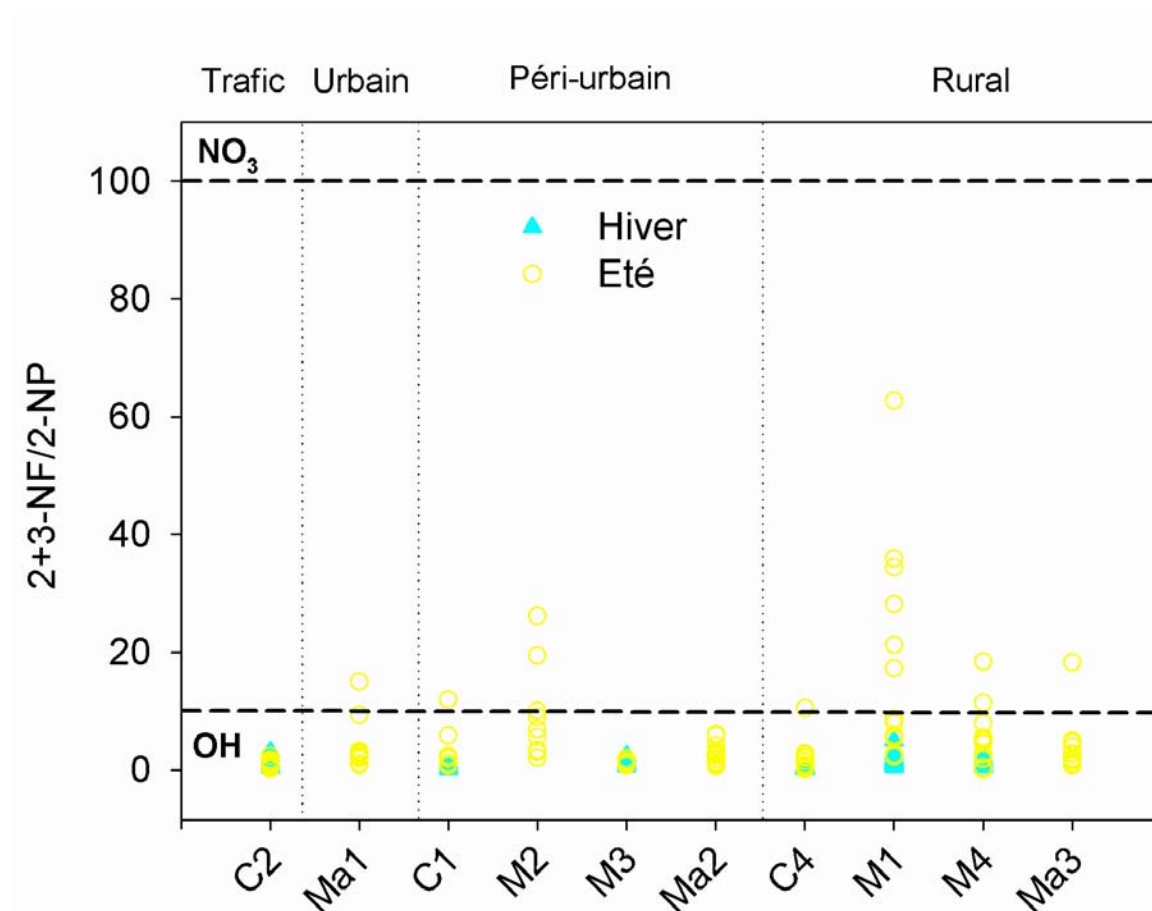


Figure IV.6 : Rapports 2+3-nitrofluoranthène/2-nitropyrène (2+3-NF/2-NP) pour les échantillons collectés dans les vallées de Chamonix (C_k) et de la Maurienne (M_k) au cours de l'hiver 2002-2003 et de l'été 2003 (programme de recherche POVA) et à Marseille (Ma_k) durant l'été 2004.

8) Etude des sources des NHAP et OHAP

Une étude approfondie des sources des NHAP et OHAP a été effectuée sur les prélèvements réalisés dans la région de Marseille l'été 2004 (article n°5). Les relations entre les concentrations de ces composés et celles de NO, NO₂, O₃, PM₁₀, PM_{2,5} et certains rapports de HAP caractéristiques des émissions véhiculaires essence et diesel ont été examinées. Les relations inter-NHAP, inter-OHAP et celles avec les NHAP considérés comme des traceurs de sources tels que le 1-nitropyrene (émissions directes), le 2-nitropyrene et le 2+3-nitrofluoranthène (composés secondaires) ont aussi été étudiées.

Les résultats obtenus montrent que les émissions des véhicules essence sont sur une source non négligeable de NHAP et de OHAP dans l'atmosphère. En revanche, les composés tels que le 1-nitropyrene, 2-nitrofluorène, 6-nitrochrysène et benz[a]anthracène-7,12-dione semblent essentiellement émis par les véhicules diesel. Enfin, la 9,10-anthraquinone présente une double origine : primaire diesel et formée par photochimie.

L'étude de Perraudin (2004) en atmosphère simulée a montré que la 9,10-anthraquinone (40%) et l'anthrone (5%) étaient les deux produits majeurs issus de l'ozonation de l'anthracène adsorbé sur des particules. La figure IV.7 montre l'évolution comparée, sur le site rural de Plan d'Aups (Ma3), des concentrations en 9,10-anthraquinone, anthracène, ozone et Σ HAPg+p (somme des concentrations totales des HAP majoritairement présents en phase gazeuse ou partagés entre les deux phases : de l'anthracène au pyrene). Les évolutions des concentrations de la 9,10-anthraquinone et de O₃ sont bien corrélées tout au long de la semaine de prélèvements. Les faibles niveaux de concentration en 9,10-anthraquinone correspondent aux niveaux élevés de Σ HAPg+p. L'absence ou les très faibles concentrations en anthracène expliquent les faibles teneurs en 9,10-anthraquinone lorsque de forts niveaux en O₃ et Σ HAPg+p sont observés (23, 27 et 28/07 les jours). La formation de la 9,10-anthraquinone par ozonation de l'anthracène est ainsi clairement observée sur ce site.

Toutefois, les résultats obtenus ne permettent pas de distinguer si la réaction de formation de la 9,10-anthraquinone a lieu dans l'atmosphère ou au cours du prélèvement sur les supports de collecte (PUF et filtre). La seule étude disponible sur les composés oxygénés secondaires des HAP et réalisée avec des filtres à ozone pour le prélèvement ne permet pas de conclure sur le lieu de la réaction (Liu et al., 2006). Etant donnée le caractère toxique des NHAP et des OHAP, il sera nécessaire de poursuivre les travaux de recherche sur la formation de ces composés dans l'atmosphère.

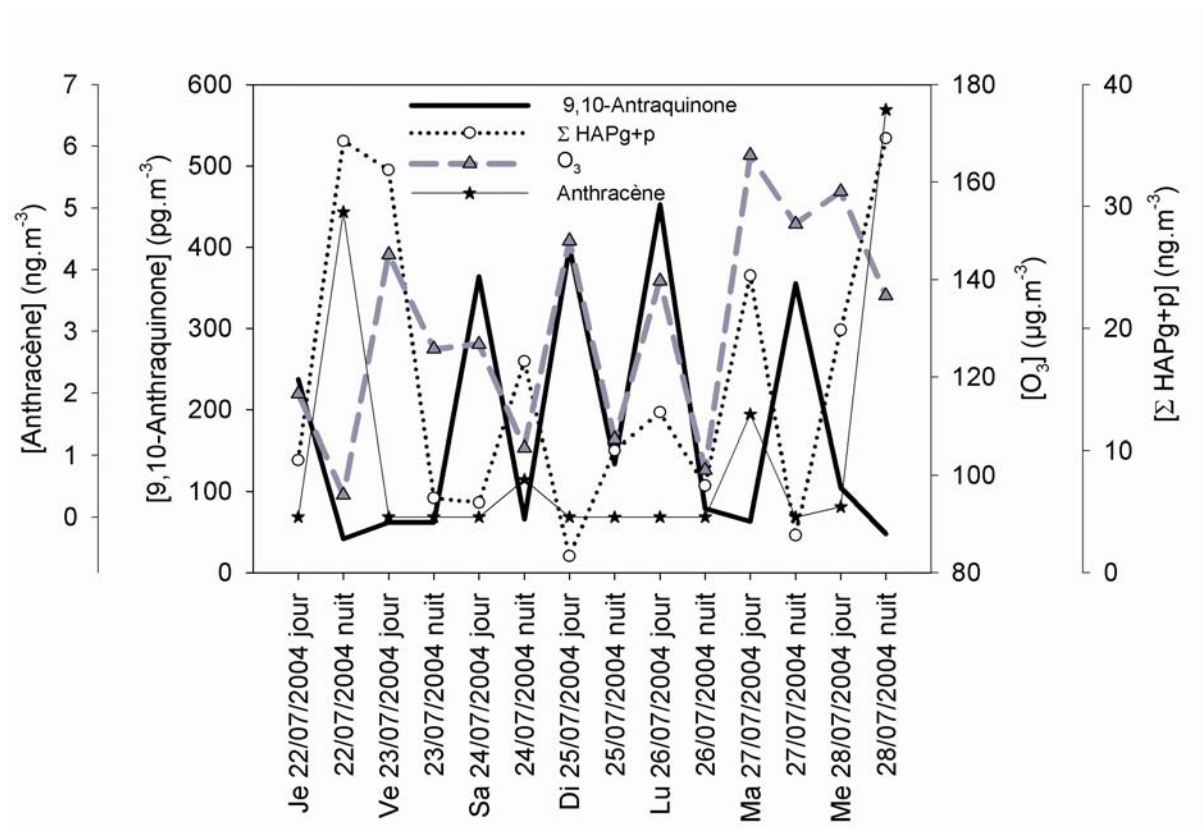


Figure IV.7 : Evolution hebdomadaire de 9,10-anthraquinone (pg.m^{-3}), O_3 ($\mu\text{g.m}^{-3}$), Σ HAPg+p et anthracène (ng.m^{-3}) sur le site rural de Plan d'Aups (Ma3) (campagne de terrain de Marseille, été 2004).

9) Partition gaz/particule des HAP, OHAP et NHAP

Lors de chaque campagne de terrain, le prélèvement de la phase gazeuse et de la phase particulaire des HAP et de leurs dérivés a été réalisé (articles n°5 et 7) (figure IV.8). Les résultats issus des différentes campagnes de prélèvements montrent que la fraction des HAP, OHAP et NHAP associée à la phase particulaire (et donc à la phase gazeuse) est extrêmement dépendante de la masse moléculaire du composé considéré (MW) et des conditions ambiantes (température) (figure IV.8). Ainsi, quelque soit la saison prise en compte, les composés les plus légers ($\text{MW} < 202 \text{ g.mol}^{-1}$) sont majoritairement présents en phase gazeuse (>50%) alors que les composés ayant un nombre de cycles aromatiques ≥ 4 sont associés à plus de 90% à la phase particulaire.

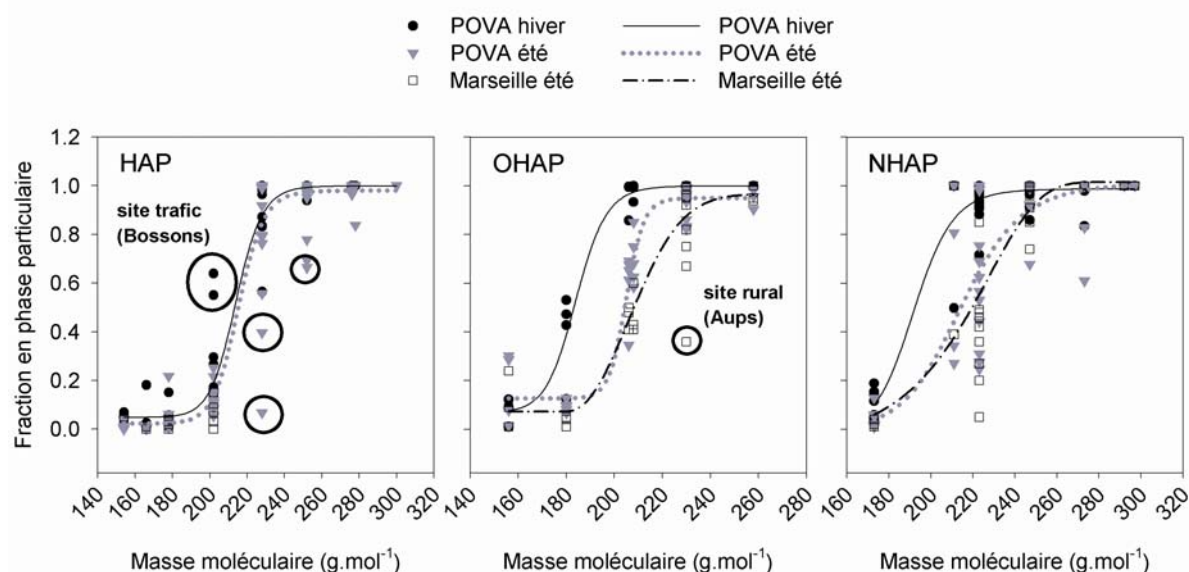


Figure IV.8 : Fraction des HAP*, OHAP et NHAP en phase particulaire selon leur masse moléculaire pour les échantillons collectés lors des campagnes de terrain du programme POVA (hiver 2002-2003 et été 2003) et de Marseille (été 2004). Tous les sites de prélèvements sont pris en compte.

* La partition gaz/particule des HAP de masse molaire $> 202 \text{ g.mol}^{-1}$ n'a pas pu être déterminée pour les échantillons de Marseille (été 2004) à cause de problèmes d'interférences lors de l'analyse suite à la détérioration de la mousse polyuréthane lors de l'extraction.

Mis à part le site trafic des Bossons (vallée de Chamonix), la partition gaz/particule des HAP est similaire en hiver et en été (figure IV.8 et article n°5). Les différences observées pour le site trafic des Bossons sont à relier avec la proximité des sources d'émission des HAP ($< 10 \text{ m}$ de la route nationale).

En période hivernale, les températures plus froides tendent à déplacer l'équilibre de la partition gaz/particule des NHAP et OHAP vers la phase particulaire (figure IV.7). Les partitions gaz/particule pour ces deux catégories de composés lors des deux campagnes de terrain réalisées en été (POVA été 2003 et Marseille été 2004) sont tout à fait similaires (figure IV.8). Ainsi, en saison estivale, la partition gaz/particule des composés ayant une masse moléculaire intermédiaire ($206 < \text{MW} < 223 \text{ g.mol}^{-1}$) est très variable. Dans le cas des prélèvements issus du programme POVA, les partitions gaz/particule de la 9-phénanthrèncarboxaldéhyde et du 3-nitrophénanthrène sont les seules à être corrélées avec la température ambiante (figure IV.9). La variabilité des sources de chaque NHAP et OHAP selon le site d'étude et leur origine primaire et/ou secondaire peut expliquer la variabilité de la partition gaz/particule des autres composés.

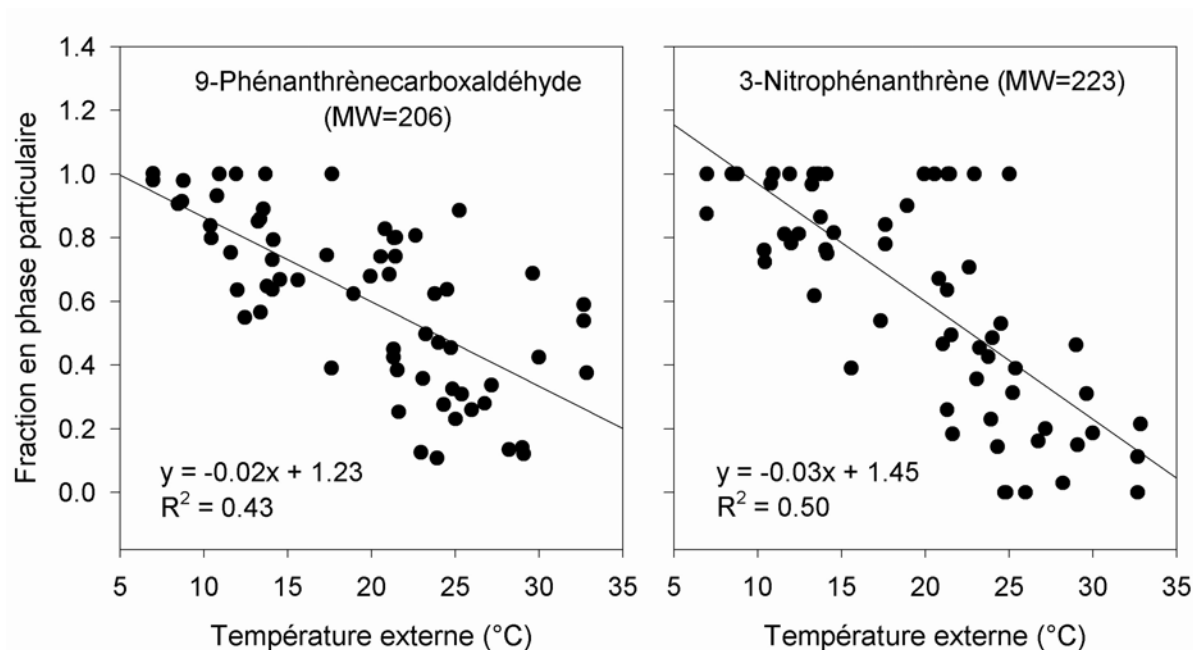


Figure IV.9 : Fraction du 9-phénanthrèncarboxaldéhyde et du 3-nitrophénanthrène en phase particulaire en fonction de la température extérieure ambiante (POVA été 2003, tous les sites sont pris en compte).

La partition gaz/particule permet ainsi de donner des informations quant à l'origine primaire ou secondaire des composés (article n°5). La 9,10-anthraquinone présente une double origine : primaire et diesel et formée par réaction en phase gazeuse (voir section IV.8). Ainsi, sur les sites présentant une formation évidente de composés secondaires par réaction en phase gazeuse [Tigny (M1), Orelle (M2) et Plan d'Aups (Ma3), voir section IV.7, figure IV.5], la présence majoritaire de la 9,10-anthraquinone en phase gazeuse peut être reliée à son origine secondaire. Egalement, sur les sites d'Argentièrre (C4) et de Tigny (M1) (voir section IV.7, figure IV.5), le 9-nitroanthracène et le 9-nitrophénanthrène sont majoritairement présents en phase gazeuse suggérant leur formation en phase gazeuse alors qu'ils sont associés aux particules sur les autres sites. De plus, en période hivernale, ces deux NHAP sont préférentiellement associés à la phase gazeuse sur le site de Tigny (M1), site qui présente les indices de formation de NHAP en phase gazeuse les plus évidents.

10) Distribution des HAP, OHAP et NHAP selon la taille des particules

La distribution des HAP et de leurs dérivés selon la taille des particules a été étudiée lors de chaque campagne de prélèvements (articles n°6 et 8).

La figure IV.10 présente la fraction moyenne des HAP, OHAP et NHAP selon la classe de taille des particules pour tous sites instrumentés en hiver et en été. Seuls les composés majoritairement présents en phase particulaire sont pris en compte ($MW \geq 228 \text{ g.mol}^{-1}$).

Les HAP sont émis dans l'atmosphère par toutes les sources de combustion et sont éliminés par dépôt sec et humide et par réaction photochimique. Leurs dérivés ont une origine primaire (combustion) et/ou secondaire. Les particules fines sont essentiellement émises dans l'atmosphère par les processus de combustion et par les réactions de formation de composés secondaires alors que les grosses particules proviennent de processus non-combustifs tels que l'érosion éolienne, l'émission de sels marins, la re-suspension des particules (espèces crustales et suies)...

Ainsi, en période hivernale, dans le cas des prélèvements réalisés dans le cadre du programme POVA, environ 90% des HAP, OHAP et NHAP sont associés avec les particules fines ($D_p < 1,3 \mu\text{m}$). Cette fraction est plus importante pour les dérivés des HAP et peut représenter jusqu'à 99% dans le cas des NHAP. De plus, la fraction des OHAP et des NHAP associée aux particules les plus fines ($D_p < 0,39 \mu\text{m}$) est significativement plus importante que celle des HAP. Ce résultat est une information très importante en terme d'impact sanitaire. En effet, en plus d'être plus toxiques que leurs HAP parents, les OHAP et NHAP sont associés à la fraction la plus fine de l'aérosol, c'est-à-dire aux particules qui pénètrent le plus profondément dans l'organisme.

En période estivale, la fraction des OHAP et des NHAP associée aux particules les plus fines est plus importante pour les échantillons collectés à Marseille (Ma1 et Ma2) que pour ceux collectés dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne. Néanmoins, quelque soit la campagne de terrain considérée, le pourcentage massique des HAP et de leurs dérivés associés aux particules fines est plus faible qu'en hiver. Il est environ de 80% pour les HAP et les OHAP et de 60% à 80% pour les NHAP selon la campagne de terrain considérée. Les distributions en taille des HAP et des OHAP sont similaires, site par site, et le pourcentage de composés présents sur la fraction la plus fine de l'aérosol ($D_p < 0,39 \mu\text{m}$) est plus important qu'en période hivernale et est compris entre 45 et 78%. Dans le cas des échantillons issus du programme POVA, la fraction supermicronique des NHAP est plus importante que celle des autres composés et est considérablement plus élevée qu'en hiver où elle est pratiquement inexistante.

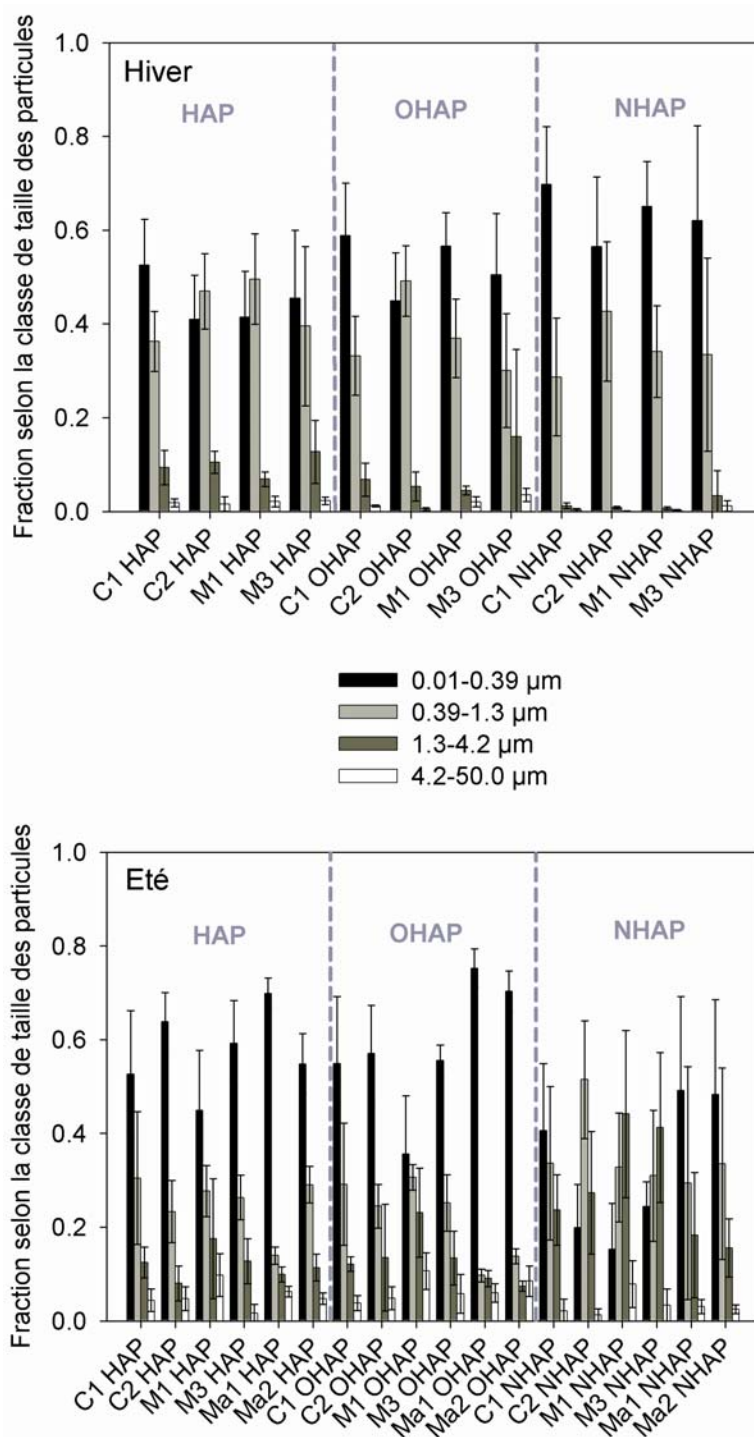


Figure IV.10 : Concentrations moyennes des HAP^a, OHAP^b et NHAP^c selon la classe de taille des particules pour les échantillons collectés dans les vallées de Chamonix (C_k) et de la Maurienne (M_k) au cours de l'hiver 2002-2003 et de l'été 2003 (programme de recherche POVA) et à Marseille (Ma_k) durant l'été 2004. Les barres d'erreurs représentent les écarts types hebdomadaires (n=7). {C2 : trafic ; Ma1: urbain ; C1, M3 et Ma2 : péri-urbain ; M1 : rural}. ^a Du benzo[a]anthracène au coronène (à indéno[1,2,3,c,d]pyrène en hiver) ; ^b De benzo[a]fluorénone à benzanthracène-7,12-dione ; ^c De 2+3-nitrofluoranthène au 6-nitrobenzo[a]pyrène.

Les figures IV.11, 12 et 13 présentent les distributions en taille normalisées hebdomadaires $\Delta C / (C_{\text{total}} \Delta \log D_p)$ des HAP, OHAP et NHAP essentiellement présents en phase particulaire ($MW \geq 228 \text{ g.mol}^{-1}$) pour les sites instrumentés en hiver 2002-2003 et en été 2003 dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne et en été 2004 dans la région de Marseille. Les barres d'erreurs représentent les écarts types hebdomadaires. La taille minimale des particules collectées par le filtre total de l'impacteur en cascade a été choisie arbitrairement et fixée à $D_p = 0,01 \text{ }\mu\text{m}$.

En hiver les distributions en taille sont similaires pour tous les composés et sur tous les sites de prélèvements. Elles sont unimodales et centrées à $D_p = 0,845 \text{ }\mu\text{m}$.

En été, les distributions en taille des HAP sont aussi unimodales et centrées à $D_p = 0,845 \text{ }\mu\text{m}$ excepté pour le site Ma1 où le mode est décalé vers les plus fines particules à $0,2 \text{ }\mu\text{m}$. L'amplitude du mode est moins importante en période estivale qu'en période hivernale montrant une distribution en taille moins marquée des HAP en cette saison. De plus la fraction supermicronique ($D_p > 1,3 \text{ }\mu\text{m}$) des HAP est plus élevée en été qu'en hiver et notamment sur le site de Tigny (M1), qui est éloigné des sources directes de pollution (site rural). Les distributions en taille des OHAP sont unimodales et centrées sur $0,845 \text{ }\mu\text{m}$ pour les sites de la vallée de Chamonix et de la Maurienne alors qu'elles sont centrées sur les plus fines particules pour les prélèvements réalisés dans la région de Marseille (Ma1 et Ma2) ($D_p = 0,2 \text{ }\mu\text{m}$). Les distributions en taille des OHAP sur le site M3 sont identiques en hiver et en été alors que sur les autres sites des vallées Alpines, la fraction supermicronique ($D_p > 1,3 \text{ }\mu\text{m}$) des OHAP est beaucoup plus importante en période estivale qu'en période hivernal et notamment sur le site rural de Tigny (M1). Les distributions en taille des NHAP sont unimodales et centrées à $0,845 \text{ }\mu\text{m}$ pour les sites de la vallée de Chamonix et de la région de Marseille et décalées vers les plus grosses particules pour les sites de la vallée de la Maurienne à $D_p = 2,75 \text{ }\mu\text{m}$. Comme pour les OHAP et les HAP, la fraction supermicronique ($D_p > 1,3 \text{ }\mu\text{m}$) des NHAP sur les sites des vallées Alpines est beaucoup plus importante en été qu'en hiver.

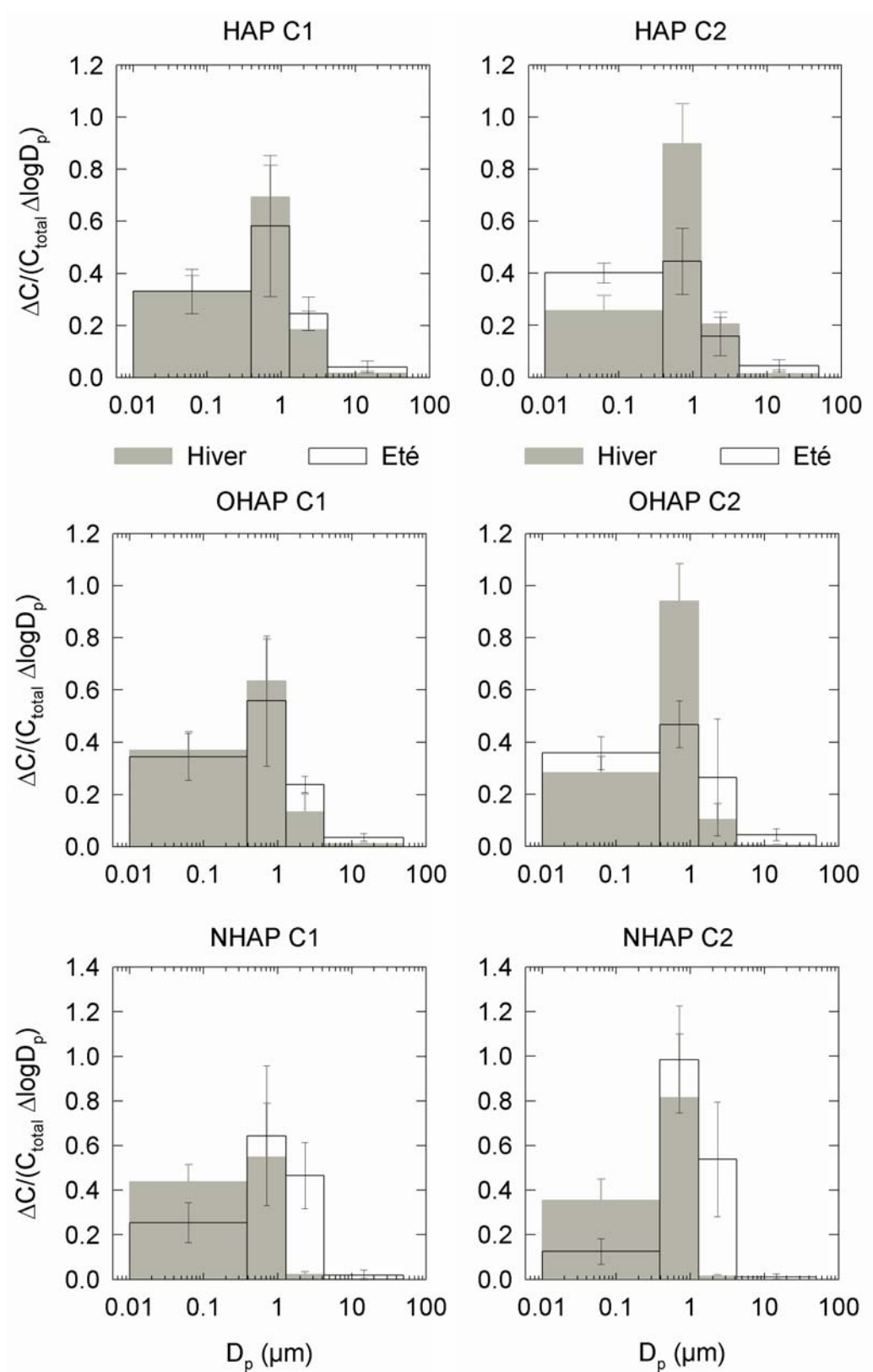


Figure IV.11 : Distributions en taille des HAP, OHAP et NHAP sur les sites du Clos de l'Ours (C1) et des Bossons (C2) dans la vallée de Chamonix au cours des campagnes de prélèvements du programme POVA en hiver 2002-2003 et en été 2003. Les barres d'erreurs représentent les écarts types hebdomadaires ($n=7$).

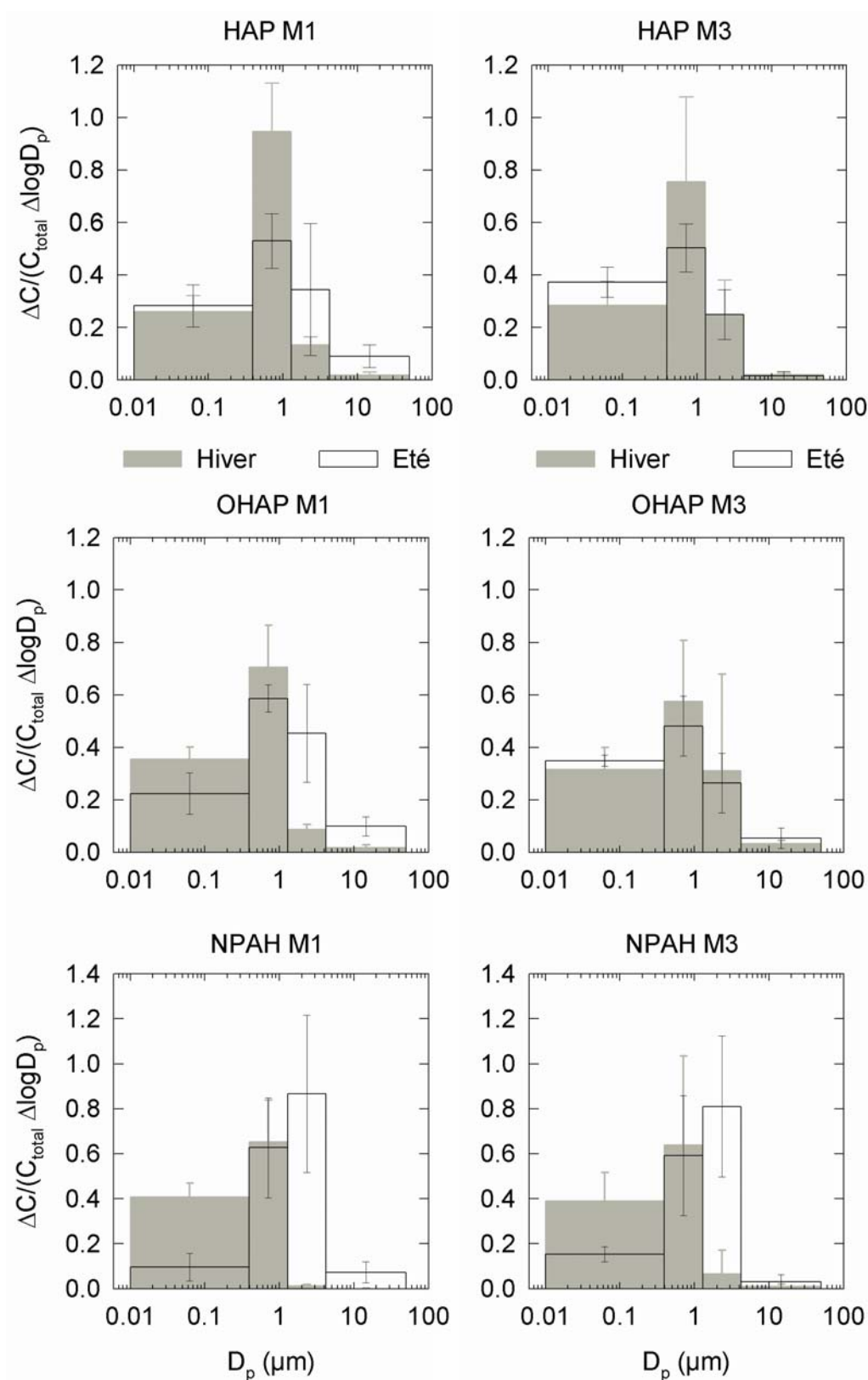


Figure IV.12 : Distributions en taille des HAP, OHAP et NPAH sur les sites de Tigny (M1) et de Modane (M3) dans la vallée de la Maurienne au cours des campagnes de prélèvements du programme POVA en hiver 2002-2003 et en été 2003. Les barres d'erreurs représentent les écarts types hebdomadaires (n=7).

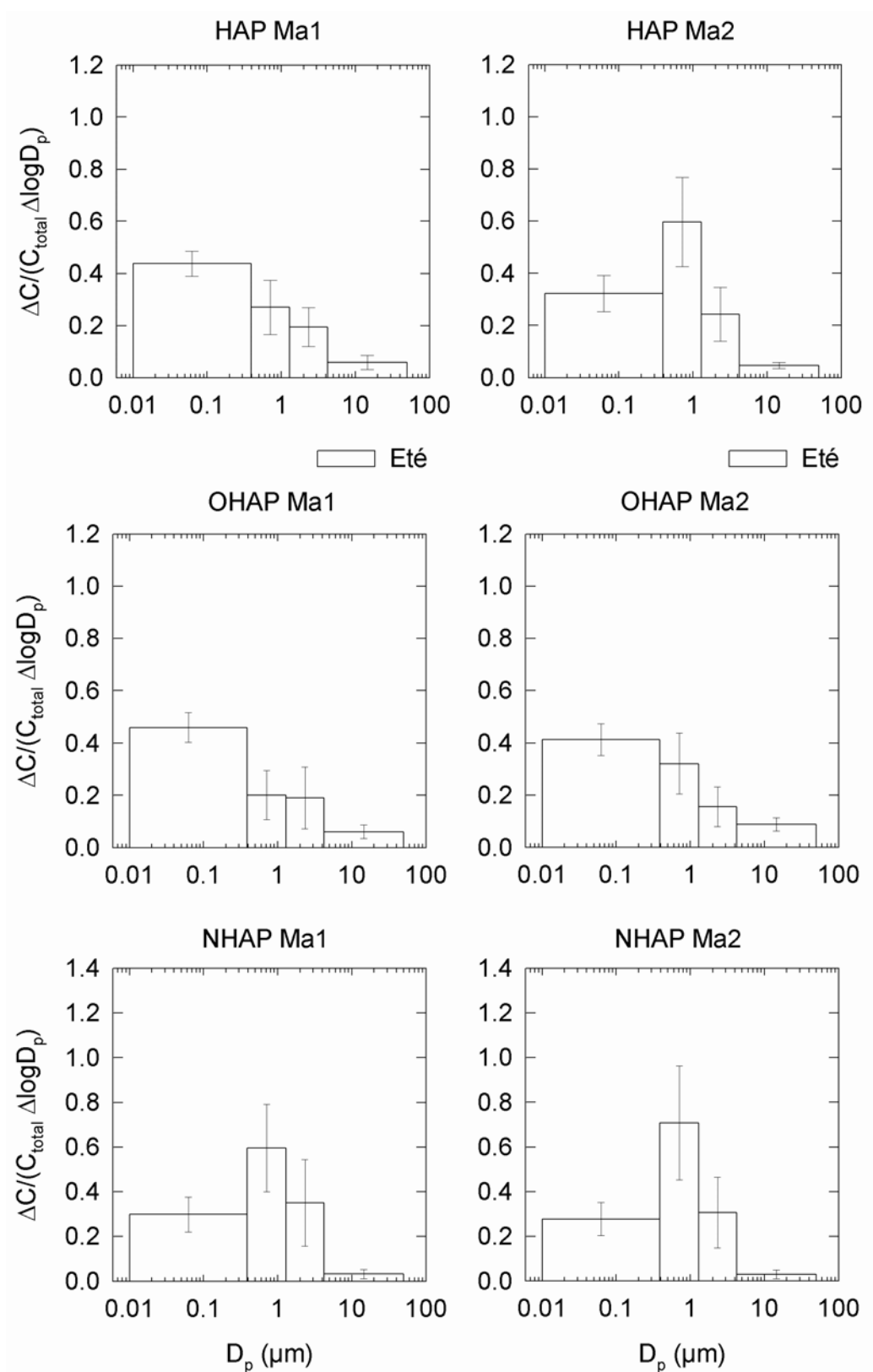


Figure IV.13 : Distributions en taille des HAP, OHAP et NHAP sur le site de Marseille avenues (Ma1) et de La Penne/Huveaune (Ma2) au cours de la campagne de prélèvements réalisée dans la région de Marseille en été 2004. Les barres d'erreurs représentent les écarts types hebdomadaires (n=7).

Lors de cette étude, aucune différence significative de distribution en taille n'a été observée entre les composés primaires (exemple : 1-nitropyrrène) et les composés secondaires (exemples 2-nitropyrrène et 2+3-nitrofluoranthène) même sur les sites où la formation de composés secondaires a clairement été mise en évidence en été [site rural de Tigny (M1) : voir section IV.7] (Figure IV.14). Comme les HAP, les NHAP émis directement lors des combustions sont associés aux particules fines. Les NHAP secondaires formés par réaction en phase gazeuse s'adsorbent immédiatement sur les fines particules qui ont une surface spécifique plus importante que les grosses particules. Ainsi, les sources primaires et/ou secondaires des ces composés ne permettent pas d'être différenciées par leur distribution en taille.

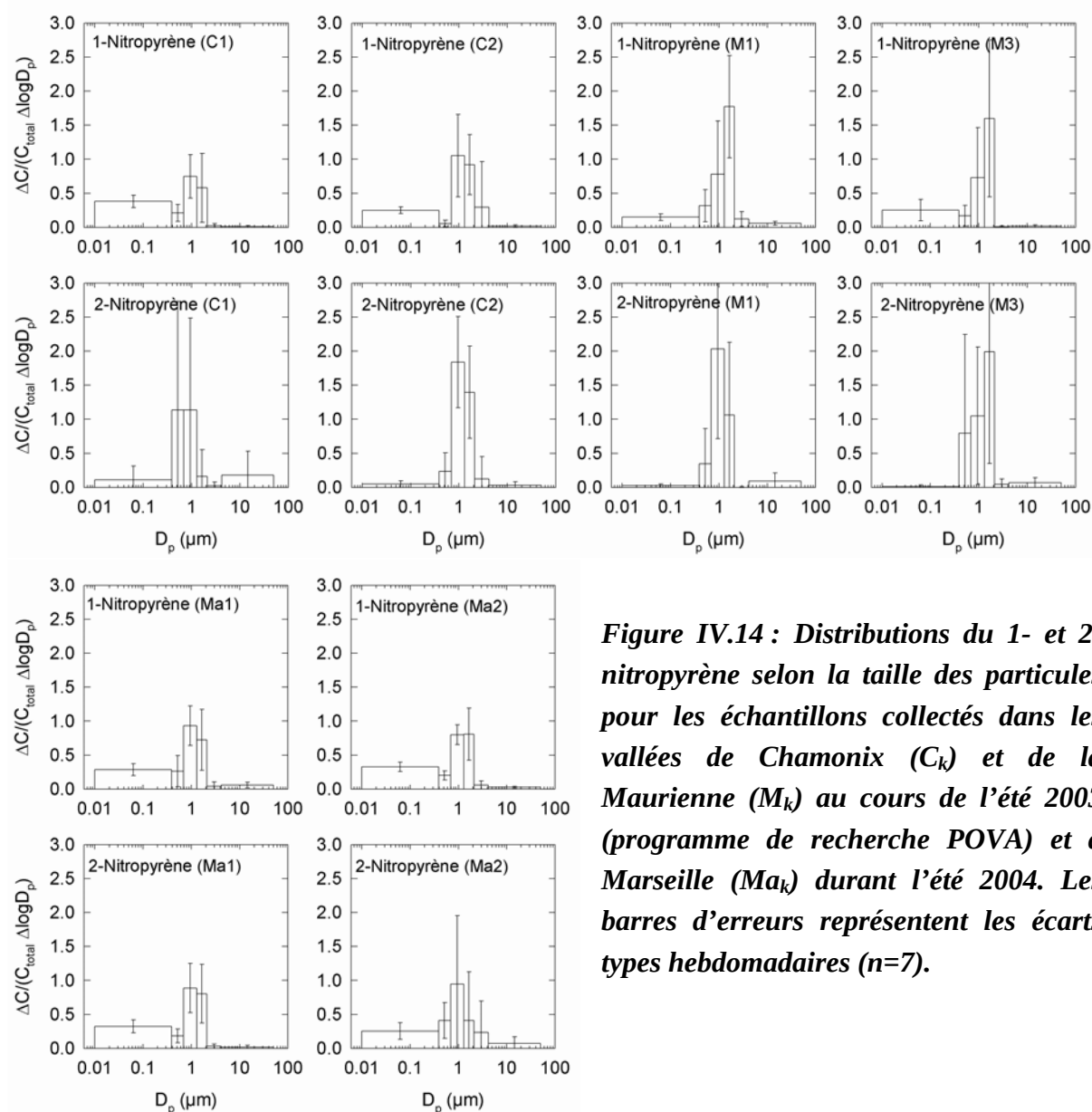


Figure IV.14 : Distributions du 1- et 2-nitropyrrène selon la taille des particules pour les échantillons collectés dans les vallées de Chamonix (C_k) et de la Maurienne (M_k) au cours de l'été 2003 (programme de recherche POVA) et à Marseille (Ma_k) durant l'été 2004. Les barres d'erreurs représentent les écarts types hebdomadaires ($n=7$).

La distribution en taille des composés organiques dépend aussi bien de leurs sources d'émissions que de leurs pressions de vapeur saturante, de leur affinités d'adsorption et d'absorption avec les particules et des divers processus atmosphériques (Allen et al., 1996, Venkataraman and Friedlander, 1994, Venkataraman et al., 1999). Après leur émission, les composés organiques semi-volatils peuvent migrer au cours de leur transport dans l'atmosphère, des fines vers les grosses particules, par volatilisation puis adsorption sur les particules préexistantes (Allen et al., 1996, Allen et al., 1997, Venkataraman et al., 1999). Le taux de ce transfert de masse dépend directement de la concentration en phase gazeuse des composés. Les composés de plus faible masse moléculaire ont des pressions de vapeur saturante plus importantes, des concentrations en phase gazeuse et des diffusivités plus élevées et pourront alors être transférés plus facilement vers les grosses particules. Les composés de masse moléculaire élevée ont des pressions de vapeur saturante plus faibles rendant le temps caractéristique du processus de migration des composés beaucoup plus important (Allen et al., 1996, Offenberg and Baker, 1999).

Le transfert de masse des HAP, OHAP et NHAP des fines vers les grosses particules, par volatilisation puis condensation sur les particules préexistantes au cours du vieillissement de l'aérosol, pourrait expliquer la distribution en taille décalée vers les plus grosses particules observée sur le site rural de Tigny (M1). En raison de la température ambiante plus élevée, ce transfert de masse est plus important en saison chaude expliquant les différences plus importantes de distribution en taille observées sur ce site en été.

D'un point de vue général, dans le cas des échantillons du programme POVA (article n°6), la fraction supermicronique ($D_p > 1,3 \mu\text{m}$) des HAP, OHAP et NHAP est plus importante en été qu'en hiver sur la majorité des sites de prélèvements suggérant l'existence, en cette saison, d'un second mode dans la gamme de taille des particules supérieure à $1 \mu\text{m}$ (Figure IV.11 et 12). La formation d'un mode supermicronique en été a été mise en évidence par Jaffrezo et al. pour le carbone élémentaire (EC) et le carbone organique (OC) lors des mêmes campagnes de terrain sur les sites C1 (Clos de l'Ours) et M2 (Orelle, site non instrumenté pour l'étude de la distribution en taille des HAP et de leurs dérivés). Ainsi, en hiver, l'aérosol est pollué localement et caractérisé par des particules fines alors qu'en été, l'aérosol est plus mélangé et plus vieux avec des possibilités d'adsorption de composés organiques gazeux à la surface des particules préexistantes. Cette dernière hypothèse implique que les processus qui ont lieu en phase gazeuse puissent former plus de produits semi-volatils (condensables) en été qu'en hiver. Enfin, en été, les NHAP sont plus fortement associés aux particules supermicroniques que les autres catégories de composés. Comme on l'a vu précédemment, leur possible origine secondaire ne permet pas d'expliquer ces écarts entre les familles de composés mais une différence de pression de vapeur saturante non plus. La seule explication plausible est une différence d'affinité chimique des NHAP avec les particules par rapport aux HAP et OHAP. Cette hypothèse reste mal comprise et nécessitera de plus amples recherches afin d'être validée.

Un moyen efficace d'évaluer le transfert de masse des composés organiques semi-volatils des fines vers les grosses particules est de représenter la fraction des composés associée avec les grosses particules ($D_p > 2,1 \mu\text{m}$). La figure IV.15 présente, pour les deux sites de la région de Marseille (Ma1 et Ma2), la fraction des HAP, NHAP et OHAP associée aux grosses particules par classe de composés et selon leur masse moléculaire (article n°8). La fraction des HAP associée avec les grosses particules décroît en même temps que la masse moléculaire des composés augmente (donc une baisse de la pression de vapeur saturante) et de façon similaire sur les deux sites, urbains et péri-urbains. La forte proximité des sources des HAP sur ces deux sites pourrait expliquer le faible transfert de masse observé.

Les NHAP et les HAP ont des pressions de vapeur saturante (p_{vs}) comparables pour des composés de poids moléculaires similaires (figure IV.15). Par exemple, les pressions de vapeur saturante à 20°C du 1- et 2-nitrofluoranthène ($\text{MW}=173 \text{ g.mol}^{-1}$) et du phénanthrène ($\text{MW}=178 \text{ g.mol}^{-1}$) sont respectivement de $3,2 \cdot 10^{-2}$ et $1,7 \cdot 10^{-2}$ Pa. Les pressions de vapeur saturante des isomères du nitropyrene ($\text{MW}=247 \text{ g.mol}^{-1}$, $p_{vs}=4,4 \cdot 10^{-6}$ Pa) sont comparables à celle du benzo[a]pyrène ($\text{MW}=252 \text{ g.mol}^{-1}$, $p_{vs}=6,9 \cdot 10^{-7}$ Pa) et celle du 6-nitrobenzo[a]pyrène ($\text{MW}=297 \text{ g.mol}^{-1}$, $p_{vs}=2,9 \cdot 10^{-9}$ Pa) avec la pression de vapeur saturante du coronène ($\text{MW}=300 \text{ g.mol}^{-1}$, $p_{vs}=1,9 \cdot 10^{-10}$ Pa) (Yaffe et al., 2001). Ainsi, les NHAP présentent une tendance similaire sur les deux sites de prélèvements et la relation entre la masse moléculaire et la fraction des NHAP associée avec les grosses particules est comparable à celle observée pour les HAP. Ce résultat est cohérent avec le fait que, comme pour les HAP, la vaporisation suivie de l'adsorption sur les particules préexistantes est le principal mécanisme de transfert de masse des NHAP des fines vers les grosses particules. Seul le cas du 2-nitrofluorène, pour le site urbain, qui dévie de la courbe de tendance, reste inexpliqué.

Les OHAP de faible masse moléculaire sont beaucoup plus associés aux grosses particules que les HAP et les NHAP (figure IV.15). Malgré des pressions de vapeur saturante similaires, le transfert de masse des OHAP semble plus rapide. Par exemple, les pressions de vapeur saturante à 25°C de la 9-fluorénone ($\text{MW}=180 \text{ g.mol}^{-1}$) et de la benzanthrone ($\text{MW}=230 \text{ g.mol}^{-1}$) sont respectivement de $1,6 \cdot 10^{-2}$ et $2,0 \cdot 10^{-5}$ Pa et peuvent être comparées avec celles du phénanthrène ($\text{MW}=178$, $p_{vs}=1,6 \cdot 10^{-2}$), du benz[a]anthracène et du chrysène ($\text{MW}=252$, $p_{vs}=2,7 \cdot 10^{-5}$ et $1,2 \cdot 10^{-6}$) (De Kruif, 1980, Sonnefeld et al., 1983). Les différences d'affinités chimiques entre les classes de composés et la quantité d'eau potentiellement plus importante sur les grosses particules pourraient expliquer ce résultat. La solubilité dans l'eau des nitro-oxy-HAP est de 10^3 à 10^5 fois plus importante que celle des NHAP et des HAP (Yaffe et al., 2001). Les OHAP, plus polaires et donc a priori plus hydrophiles, seront donc plus fortement associés avec les grosses particules que les HAP et les NHAP. De plus, la solubilité aqueuse des NHAP et des HAP augmente avec la pression de vapeur saturante et ceci est certainement aussi le cas pour les OHAP. Ainsi, les OHAP sont d'autant plus associés avec les grosses particules que leur masse moléculaire est faible.

De telles différences de comportement entre les HAP et les OHAP n'ont pas été observées par Allen et al. (1997), lors de prélèvements réalisés sur un site urbain à Boston (Etats-Unis).

Les différences entre ces deux catégories de composés ne peuvent être expliquées par une origine marine des grosses particules car cette source a une faible influence dans la région de Marseille (Cachier et al., 2005). Finalement, les différences de sources des OHAP pourraient expliquer les différences constatées entre les deux sites de prélèvements Ma1 et Ma2. L'étude des sources des HAP et de leurs dérivés a pu montrer que le site péri-urbain de la Penne/Huveaune (Ma2) est influencé par les émissions d'une usine située à proximité (Atofina) alors que les HAP, NHAP et OHAP ont essentiellement une origine véhiculaire sur le site urbain de 5 avenues (Ma1) (article n°7). De plus, les émissions de l'usine Atofina contiennent probablement une grande quantité de vapeur d'eau ce qui accroît le transfert de masse des OHAP en raison de la polarité plus importante des OHAP par rapport à celle des HAP et des NHAP.

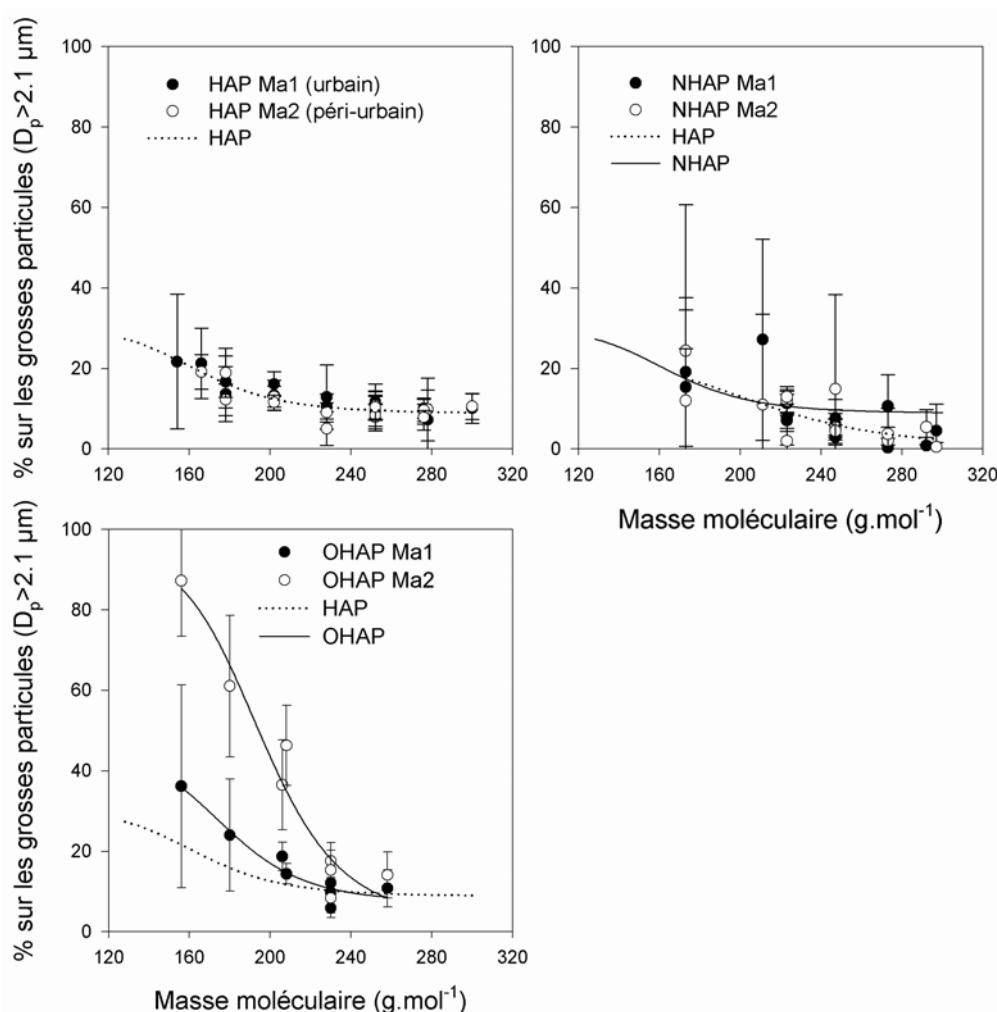


Figure IV.15 : Fraction des HAP, NHAP et OHAP associée avec les grosses particules ($D_p > 2.1 \mu m$) sur les sites urbain (Ma1) et péri-urbain (Ma2) de la région de Marseille (été 2004). Les barres d'erreurs représentent les écarts types hebdomadaires ($n=7$).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif général de ce travail de recherche était de caractériser chimiquement les NHAP et OHAP dans l'air ambiant et ceci dans différents milieux.

La première étape a été de réaliser la mise au point d'une méthode d'analyse des NHAP et OHAP sur des matrices complexes, facile à mettre en œuvre et utilisable en routine. L'intérêt majeur de la méthode développée est de permettre une détermination simultanée des concentrations des NHAP et OHAP permettant un gain de temps très important. Le nombre de composés ainsi quantifiés est simplement limité par la disponibilité de poudres ou solutions étalons et pourra donc être étendu.

Si la reproductibilité des méthodes analytiques employées (HAP et leurs dérivés) est bonne, une grande incertitude demeure quant à la représentativité des concentrations ainsi déterminées vis-à-vis de l'atmosphère échantillonnée. Ces incertitudes sont principalement la conséquence des artéfacts engendrés par le prélèvement lui-même, particulièrement sensibles pour la matière organique. Ainsi, au cours de cette étude, nous avons montré que l'utilisation de filtre à oxydants (notamment pour l'ozone) est nécessaire pour réaliser une détermination correcte des concentrations atmosphériques des HAP et de leurs dérivés. Le système dénudeur peut jouer ce rôle de filtre à oxydant tout en permettant d'étudier la partition gaz/particule des HAP et de leurs dérivés en limitant le plus possible les artéfacts de re-volatilisation des composés particuliers et de condensation des composés gazeux.

Malgré les difficultés quant à la détermination exacte des concentrations atmosphériques des HAP et de leurs dérivés, la bonne reproductibilité des méthodes utilisées pour le prélèvement et l'analyse des échantillons des différentes campagnes de terrain permet d'interpréter les évolutions journalières et hebdomadaires ainsi que les différences entre les sites et saisons avec un bon niveau de confiance.

Les résultats obtenus lors des différentes campagnes de prélèvements, réalisées sur des sites variés (urbain, péri-urbain, rural et altitude) au sein du programme de recherche Pollution des Vallées Alpines (POVA) au cours de l'hiver 2002-2003 et de l'été 2003 et, dans la région de Marseille l'été 2004, permettent d'alimenter la base de données sur les dérivés des HAP en fournissant les concentrations atmosphériques, en phase gazeuse et particulaire, de 9 OHAP et de 17 NHAP pour des conditions météorologiques et des atmosphères variées.

D'une manière générale, les niveaux de concentration des OHAP déterminés lors des différentes campagnes de terrain sont similaires à ceux des HAP (de 0,1 à 10 ng.m⁻³ en moyenne) tandis que les niveaux de concentration des NHAP sont de 1 à 2 ordres de grandeurs inférieurs (de 1 à 100 pg.m⁻³ en moyenne). Ils sont représentatifs des caractéristiques des sites de prélèvements avec les concentrations les plus importantes mesurées sur les sites les plus proches des sources directes d'émissions et des concentrations de plus en plus faibles à mesure que l'on s'éloigne de sources de pollution.

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

Les résultats obtenus ont également montré que le risque cancérigène (estimé à partir des facteurs d'équivalence toxique, FET) attribué aux NHAP peut atteindre 20% du risque total alors que seuls 5 composés étaient pris en compte dans le calcul et que les niveaux de concentrations des NHAP sont de 1 à 2 ordres de grandeurs inférieurs à ceux des HAP. Les OHAP n'ont pas été pris en compte dans ce calcul car aucune donnée de FET n'existe pour cette classe de composés.

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

Une étude approfondie des sources des NHAP et OHAP a été effectuée sur les prélèvements réalisés dans la région de Marseille, l'été 2004. Les résultats obtenus montrent que les émissions des véhicules essence sont sur une source non négligeable de NHAP et de OHAP dans l'atmosphère. En revanche, les composés tels que le 1-nitropyrene, 2-nitrofluorène, 6-nitrochrysène et benz[a]anthracène-7,12-dione semblent essentiellement émis par les véhicules diesel. Enfin, la 9,10-anthraquinone présente une double origine : primaire diesel et formée par photochimie. Ce résultat est concordant avec les résultats obtenus par Perraudin (2004) montrant que les produits majeurs d'oxydation de l'anthracène par l'ozone sont l'anthrone et la 9,10-anthraquinone. Toutefois, les résultats obtenus ne permettent pas de distinguer si la réaction de formation de la 9,10-anthraquinone a lieu dans l'atmosphère ou au cours du prélèvement sur les supports de collecte. Etant donnée le caractère toxique des NHAP et des OHAP, il sera nécessaire de poursuivre les travaux de recherche sur la formation de ces composés dans l'atmosphère.

L'étude des HAP, NHAP et OHAP en phase gazeuse et particulaire a montré que la partition entre les deux phases est extrêmement dépendante de la masse moléculaire du composé considéré (MW) et des conditions ambiantes (température). De plus, il apparaît que l'étude de cette partition gaz/particule pourrait apporter des informations quant à leur origine primaire ou secondaire.

L'étude de la distribution en taille des HAP, NHAP et OHAP a montré que, quelque soit la saison considérée (hiver et été), ces composés sont essentiellement (>80%) associés à la fraction fine de l'aérosol ($D_p < 1,3 \mu\text{m}$).

Cette fraction est plus importante pour les dérivés des HAP et peut représenter jusqu'à 99% dans le cas des NHAP en hiver. Ce résultat est une information très importante en terme d'impact sanitaire. En effet, en plus d'être plus toxiques que leurs HAP parents, les OHAP et NHAP sont associés à la fraction la plus fine de l'aérosol, c'est-à-dire aux particules qui pénètrent le plus profondément dans l'organisme. Lors de cette étude, aucune différence significative de distribution en taille n'a été observée entre les composés primaires et les composés secondaires même sur les sites où la formation de composés secondaires a clairement été mise en évidence en été. Les différences de distribution en taille des HAP et de leurs dérivés observées sur les sites ruraux sont liées au transfert de masse de ces composés semi-volatils des fines vers les grosses particules par volatilisation puis adsorption sur les particules préexistantes. Les différences d'affinité chimique des classes de composés semblent jouer un rôle prépondérant quant à l'évolution différente des distributions en taille des HAP, OHAP et NHAP entre l'hiver et l'été. Le comportement différent des NHAP reste mal compris et nécessitera de plus amples recherches afin de valider notre hypothèse. Enfin, les différences de polarité, à priori, plus forte des OHAP, semble expliquer leur association plus importante avec les grosses particules ($D_p > 2,1 \mu\text{m}$) que les autres classes de composés sur un site influencé par une source industrielle dont les effluents contiennent une grande quantité de vapeur d'eau.

Le travail présenté ici ouvre la porte à de nombreuses investigations supplémentaires. Dans un premier temps, il conviendra de poursuivre les études sur la formation secondaire des NHAP et OHAP afin de distinguer si les réactions de formation ont lieu dans l'atmosphère ou au cours du prélèvement sur les supports de collecte (cas de la 9,10-anthraquinone). En effet, si les réactions se produisent dans l'atmosphère, cela pose un problème sanitaire certain étant donné que les dérivés des HAP semblent plus toxiques que leurs HAP parents. En revanche, si la formation de composés secondaires se produit au cours du prélèvement, cela pose un problème technique auquel il faudra forcément remédier car le benzo[a]pyrène, composé choisi pour représenter la cancérogenèse du mélange de HAP, est fortement réactif et donc probablement sujet à ces réactions. L'étude de la dégradation de ce composé in situ sera un bon point de départ et pourra être réalisée en utilisant des filtres à oxydants qui sont un bon moyen pour inhiber la dégradation chimique des HAP et de leurs dérivés lors du prélèvement. Parallèlement, il sera essentiel d'étudier la réaction du benzo[a]pyrène, mais aussi celle d'autres composés strictement particuliers, exposés à un ou plusieurs oxydants en atmosphère simulée afin de pouvoir établir des comparaisons avec ce qui se passe en atmosphère réelle.

Il sera aussi intéressant de quantifier, sur des échantillons collectés en atmosphère réelle, d'autres OHAP que ceux étudiés ici et notamment ceux qui ont été identifiés comme les produits majeurs d'ozonation de l'anthracène et du phénanthrène (anthrone et 1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde) par Perraudin (2004) en atmosphère simulée.

En terme de technique de prélèvement, il faudra aussi développer des dénudeurs adaptables sur les préleveurs haut volume afin d'avoir une détermination précise de la partition gaz/particule des dérivés des HAP car celle-ci semble pouvoir apporter des informations quant à leur origine primaire ou secondaire.

Pour ce faire, il serait intéressant d'affiner la distribution en taille des NHAP et OHAP et de se focaliser sur un site où la production secondaire de ces composés est évidente.

Dans d'autres domaines de recherche, il sera très important d'acquérir des données plus précises sur la toxicité de ces composés (notamment des OHAP) mais également sur leurs propriétés physico-chimiques (pression de vapeur saturante, solubilité aqueuse...) qui permettraient de valider les hypothèses émises lors ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abas, M. R. b., Simoneit, B. R. T., Elias, V., Cabral, J. A. and Cardoso, J. N., 1995.** Composition of higher molecular weight organic matter in smoke aerosol from biomass combustion in Amazonia. *Chemosphere* 30, 995-1015.
- Abbey, D. E., Nishino, N., McDonnell, W. F., Burchette, R. J., Knutsen, S. F., Beeson, W. L. and Yang, J. X., 1999.** Long-term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in nonsmokers. *American Journal of respiratory and critical care medicine* 159, 373-382.
- Aceves, M. and Grimalt, J. O., 1993.** Seasonally dependent size distributions of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols from densely populated areas. *Environmental Science & Technology* 27, 2896-2908.
- AFNOR X43-100, 1996.** Qualité de l'air : Définition des fractions de taille des particules pour l'échantillonnage lié aux problèmes de santé. 17 p.
- Akimoto, Y., Aoki, T., Nito, S. i. and Inouye, Y., 1997.** Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from MSW incinerator fly ash. *Chemosphere* 34, 263-273.
- Alastair, C. L., Robert, E. R., Keith, D. B. and Michael, J. P., 1995.** Online coupled LC-GC-ITD/MS for the identification of alkylated, oxygenated, and nitrated polycyclic aromatic compounds in urban air particulate extracts. *Environmental Science & Technology* 29, 1977-1981.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E., 2006.** Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation. *Journal of Chromatography A* 1121, 106-113.
- Alfheim, I. and Ramdahl, T., 1984.** Contribution of wood combustion to indoor air pollution as measured by mutagenicity in *Salmonella* and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Mutagenesis* 6, 121-130.
- Allen, A. G., Nemitz, E., Shi, J. P., Harrison, R. M. and Greenwood, J. C., 2001.** Size distribution of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmospheric Environment* 35, 4581-4591.
- Allen, J. O., Dookeran, N. M., Smith, K. A., Sarofim, A. F., Taghizadeh, K. and Lafleur, A. L., 1996.** Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. *Environmental Science & Technology* 30, 1023.
- Allen, J. O., Dookeran, N. M., Taghizadeh, K., Lafleur, A. L., Smith, K. A. and Sarofim, A. F., 1997.** Measurement of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol. *Environmental Science & Technology* 31, 2064-2070.

- Allen, J. O. 1997.** Atmospheric partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and oxygenated PAH. Thèse. Massachusetts Institute of Technology (MIT).
- Allen, J. O., Durant, J. L., Dookeran, N. M., Taghizadeh, K., Plummer, E. F., Lafleur, A. L., Sarofim, A. F. and Smith, K. A., 1998.** Measurement of C₂₄H₁₄ polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol. *Environmental Science & Technology* 32, 1928-1932.
- Alsberg, T., Stenberg, U., Westerholm, R., Strandell, M., Rannug, U., Sundvall, A., Romert, L., Bernson, V., Pettersson, B., Toftgard, R., Franzén, B., Jansson, M., Gustafsson, J. A., Egebak, K. E. and Tejle, G., 1985.** Chemical and biological characterization of organic material from gasoline exhaust particles. *Environmental Science & Technology* 19, 43-50.
- Andreae, M. O., 1995.** Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels. In *World Survey of Climatology. Vol. 16 ; In : Future Climates of the World*, A.Henderson-Sellers (Elsevier), Amsterdam: 341-392.
- Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R., Winer, A. M., Ramdhal, T. and Pitts Jr, J. N., 1986.** The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x. *Atmospheric Environment* 20, 2239-2345.
- Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R. and Winer, A. M., 1987.** Polycyclic aromatic hydrocarbon and nitro-arene concentrations in ambient air during wintertime high-NO₂ episode in Los Angeles basin. *Atmospheric Environment* 21, 1437-1444.
- Arey, J., Zielinska, B., Harger, W. P., Atkinson, R. and Winer, A. M., 1988a.** The contribution of nitrofluoranthenes and nitropyrenes to the mutagenic activity of ambient particulate organic matter collected in Southern California. *Mutation Research* 207, 45-51.
- Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R. and Winer, A. M., 1988b.** Formation of nitroarenes during high-volume sampling. *Environmental Science & Technology* 22, 457-462.
- Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R. and Aschmann, S. M., 1989.** Nitroarene products from the gas-phase reactions of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radical and N₂O₅. *International Journal of Chemical Kinetics* 21, 775-799.
- Arey, J., 1998.** Atmospheric reactions of PAHs including formation of nitroarenes. In *"The handbook of environmental chemistry, PAHs and related compounds"*, Springer-Verlag, Ed. Berlin, Vol. 3, 347-385.
- Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B., Pitts Jr, J. N. and Winer, A. M., 1987.** Evidence for the transformation of polycyclic organic matter in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 21, 2261-2264.

- Atkinson, R., Arey, J., Winer, A. M., Zielinska, B., Dinoff, T. M., Harger, W. P. and McElroy, P. A., 1988.** A survey of ambient concentrations of selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at various locations in California. Riverside California, University of California, Statewide Air Pollution Research Center, (Report A5-185-32).
- Atkinson, R., Aschmann, S. M., Arey, J. and Carter, P. L., 1989a.** Formation of ring-retaining products from the OH radical-initiated reactions of benzene and toluene. *International Journal of Chemical Kinetics* 21, 801-827.
- Atkinson, R., Aschmann, S. M., Arey, J., Zielinska, B. and Schuetzle, D., 1989b.** Gas-phase atmospheric chemistry of 1- and 2-nitronaphtalene and 1,4-naphthoquinone. *Atmospheric Environment* 23, 2679-2690.
- Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B. and Aschmann, S. M., 1990.** Kinetics and nitro-products of gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene, fluoranthene and pyrene. *International Journal of Chemical Kinetics* 22, 999-1014.
- Atkinson, R. and Arey, J., 1994.** Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environmental Health Perspectives* 102, 117-126.
- Atkinson, R. and Arey, J., 1997.** Lifetimes and fates of toxic air contaminants in California's atmosphere. In Final report to the California air resources board, Contract N°93-307.
- Bamford, H. A., Bezabeh, D. Z., Schantz, M. M., Wise, S. A. and Baker, J. E., 2003.** Determination and comparison of nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons measured in air and diesel particulate reference materials. *Chemosphere* 50, 575-587.
- Bamford, H. A. and Baker, J. E., 2003.** Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region. *Atmospheric Environment* 37, 2077-2091.
- Barbas, J. T., Sigman, M. E. and Dabestani, R., 1996.** Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel. *Environmental Science and Technology* 30, 1776-1780.
- Bayona, J. M., Casellas, M., Fernandez, P., Solanas, A. M. and Albaiges, J., 1994.** Sources and seasonal variability of mutagenic agents in the Barcelona city aerosol. *Chemosphere* 29, 441-450.
- Behymer, T. D. and Hites, R. A., 1985.** Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates. *Environmental Science & Technology* 19, 1004-1006.
- Beije, B. and Möller, L., 1988.** 2-nitrofluorene and related compounds prevalence and biological effects. *Mutation Research* 196, 177-209.

- Berico, M., Luciani, A. and Formignani, M., 1997.** Atmospheric aerosol in an urban area-measurements of TSP and PM₁₀ standards and pulmonary deposition assessments. *Atmospheric Environment* 31, 3659-3665.
- Berlincioni, M., Croce, G., Ferri, F., Iacovella, N., La Rocca, C., Lolini, M., Megli, A., Pupp, M., Rizzi, L., Turrio Baldassarri, L. and di Domenico, A., 1995.** Priority organic microcontaminants in selected environmental and food matrices. *Fresenius Environmental Bulletin* 4, 169-174.
- Besombes, J.-L., Maitre, A., Patissier, O., Marchand, N., Chevron, N., Stoklov, M. and Masclet, P., 2001.** Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator. *Atmospheric Environment* 35, 6093-6104.
- Bodzek, D., Tyrpien, K. and Warzecha, L., 1993.** Identification of oxygen derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter of upper Silesia (Poland). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 52, 75-85.
- Brorstrom, E., Grennfelt, P. and Lindskog, A., 1983.** The effect of nitrogen dioxide on the decomposition of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons during sampling from the atmosphere. *Atmospheric Environment* 17, 601-605.
- Bunce, N. J., Liu, L., Zhu, J. and Lane, D. A., 1997.** Reaction of naphthalene and its derivatives with hydroxyl radicals in the gas phase. *Environmental Science & Technology* 31, 2252-2259.
- Busby Jr, W. F. and Newberne, P. M., 1995.** Diesel emissions and other substances associated with animal carcinogenicity. Health Effects Institute, Cambridge, MA: 294p p.
- Butterworth, B. E., Mathre, O. B. and Ballinger, K., 2001.** The preparation of anthraquinone used in the National Toxicology Program cancer bioassay was contaminated with the mutagen 9-nitroanthracene. *Mutagenesis* 16, 169-177.
- Cachier, H., Aulagnier, F., Sarda, R., Gautier, F., Masclet, P., Besombes, J.-L., Marchand, N., Despiaud, S., Croci, D., Mallet, M., Laj, P., Marinoni, A., Deveau, P. A., Roger, J.-C., Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Dell'Acqua, A., Viidanoja, J., Martins-Dos Santos, S., Liousse, C., Cousin, F., Rosset, R., Gardrat, E. and Galy-Lacaux, C., 2005.** Aerosol studies during the ESCOMPTE experiment: an overview. *Atmospheric Research* 74, 547-563.
- Caricchia, A. M., Chiavarini, S. and Pezza, M., 1999.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment* 33, 3731-3738.
- Cecinato, A., Marino, F., Di Filippo, P., Lepore, L. and Possanzini, M., 1999.** Distribution of n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates. *Journal of Chromatography A* 846, 255-264.

- Cecinato, A., Mabilia, R. and Marino, F., 2000.** Relevant organic components in ambient particulate matter collected at Svalbard Islands (Norway). *Atmospheric Environment* 34, 5061-5066.
- Chapman, O. L., Heckert, C., Reasoner, J. W. and Thackaberry, S. P., 1966.** Photochemical studies on 9-nitroanthracene. *Journal of American Chemical Society* 88, 5550-5554.
- Chen, S. J., Liao, S. H., Jian, W. J. and Lin, C. C., 1997.** Particle size distribution of aerosol carbons in ambient air. *Environment International* 23, 475-488.
- Chiu, C. and Miles, W., 1996.** An improved method for nitro-PAH analysis. *Polycyclic Aromatic Compounds* 9, 307-314.
- Cho, A. K., Di Stefano, E., You, Y., Rodriguez, C. E., Schmitz, D. A., Kumagai, Y., Miguel, A. H., Eiguren-Fernandez, A., Kobayashi, T., Avol, E. and Froines, J. R., 2004.** Determination of four quinones in diesel exhaust particles, SRM 1649a, an atmospheric PM_{2.5}. *Aerosol Science and Technology* 38, 68-81.
- Choudhury, D. R., 1982.** Characterization of polycyclic ketones and quinones in diesel emission particulates by Gas Chromatography / Mass Spectrometry. *Environmental Science and Technology* 16, 102-106.
- Chungtai, A. R., Williams, G. R., Atteya, M. M. O., Miller, N. J. and Smith, D. M., 1999.** Carbonaceous particle hydration. *Atmospheric Environment* 33, 2679-2687.
- Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Draisci, R. and Liberti, A., 1989.** Evaluation of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in anthropogenic emission and air samples. *Aerosol Science and Technology* 10, 296-310.
- Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Zacchei, P. and De Castro Vasconcellos, P., 1995.** The ubiquitous occurrence of nitro-PAH of photochemical origin in airborne particles. *Annali Di Chimica* 85, 455-469.
- Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Massimiliano, F., Zacchei, P., Miguel, A. H. and Vasconcellos, P. C., 1996.** Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere. *Journal of Geophysical Research* 101, 19567-19581.
- Cohen, A. J. and Higgins, M. W. P., 1995.** Health effects of diesel exhaust : Epidemiology. In *Diesel exhaust : A critical analysis of emissions, exposure, and health effects*, Health Effects Institute, Cambridge, MA, : 294pp.
- Collet, S., 2002.** Emissions liées à la combustion du bois par les foyers domestiques. rapport INERIS.

- Combet, E., Jarosz, J., Martin-Bouyer, M., Paturel, L. and Saber, A., 1993.** Mesure par spectrofluorométrie Shpo'skii des émissions unitaires en HAP de 30 véhicules légers à essence et diesels selon huit cycles représentatifs. *Science of the Total Environment* 134, 147-160.
- De Kruif, C. G., 1980.** Enthalpies of sublimation and vapour pressures of 11 polycyclic hydrocarbons. *Journal of Chemical Thermodynamics* 12, 243-248.
- Dechenaux, J., Jonot, J. and Sargentino, O., 1998.** "Atmosphère Atmosph'air". Cahier documentaire de l'APPA.
- DeMarini, D. M., Shelton, M. L. and Bell, D. A., 1996.** Mutation spectra of chemical fractions of a complex mixture: role of nitroarenes in the mutagenic specificity of municipal waste incinerator emissions. *Mutation Research* 349, 1-20.
- Didyk, B. M., Simoneit, B. R. T., Pezoa, L. A., Riveros, M. L. and Flores, A. A., 2000.** Urban aerosol particles of Santiago, Chile : organic content and molecular characterisation. *Atmospheric Environment* 34, 1167-1179.
- Dimashki, M., Harrad, S. and Harrison, R. M., 2000.** Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. *Atmospheric Environment* 34, 2459-2469.
- Dockery, D. W., Schwartz, J. and Spengler, J. D., 1992.** Air pollution and daily mortality : associations with particulates and acid aerosols. *Environmental Research* 59, 362-373.
- Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris Jr, B. G. and Speizer, F. E., 1993.** An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *New England Journal of Medicine* 329, 1753-1759.
- Doornaert, B. and Pichard, A., 2003.** Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérogènes : approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique-FET) et approche par mélanges. Évaluation de la relation dose-réponse pour des effets non cancérogènes : Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR). INERIS: available at http://www.ineris.fr/index.php?module=cms&action=getContent&id_heading_object=1008 (french language).
- Durant, J. L., Busby Jr, W. F., Lafleur, A. L., Penman, B. W. and Crespi, C. L., 1996.** Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutation Research-Genetic Toxicology* 371, 123-157.
- Durant, J. L., Lafleur, A. L., Plummer, E. F., Taghizadeh, K., Busby, W. F. and Thilly, W. G., 1998.** Human lymphoblast mutagens in urban airborne particles. *Environmental Science & Technology* 32, 1894-1906.
- Environmental Health Criteria (EHC) 229, 2003.** Selected nitro- and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons. WHO Library: http://whqlibdoc.who.int/ehc/WHO_EHC_229.pdf.

- Enya, T., Suzuki, H., Watanabe, T., Hirayama, T. and Hisamatsu, Y., 1997.** 3-nitrobenzanthrone, a powerful bacterial mutagen and suspected human carcinogen found in diesel exhaust and airborne particulates. *Environmental Science & Technology* 31, 2772-2776.
- Esteve, W. 2002.** Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules carbonées d'intérêt atmosphérique : Développements analytique, cinétique et mécanistique. Thèse. Université Bordeaux 1, Bordeaux.
- Esteve, W., Budzinski, H. and Villenave, E., 2003.** Heterogeneous reactivity of OH radicals with phenanthrene. *Polycyclic Aromatic Compounds* 23, 441-456.
- Esteve, W., Budzinski, H. and Villenave, E., 2004.** Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO₂ and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1-2 µm calibrated graphite particles. *Atmospheric Environment* 38, 6063-6072.
- Esteve, W., Budzinski, H. and Villenave, E., 2006.** Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a. *Atmospheric Environment* 40, 201-211.
- Evelyn, J., 1661.** Fumifugium, or, The inconveniencie of the aer and smoak of London dissipated together with some remedies humbly proposed by J.E. esq. to His Sacred Majestie, and to the Parliament now assembled.
<http://www.lib.umich.edu/tcp/eebo/Featured/fumifugium.html>.
- Fan, Z., Chen, D., Birla, P. and Kamens, R. M., 1995.** Modeling of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon formation and decay in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 29, 1171-1181.
- Fan, Z., Kamens, R. M., Hu, J., Zhang, J. and McDow, S., 1996.** Photostability of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons on combustion soot particles in sunlight. *Environmental Science & Technology* 30, 1358-1364.
- Feilberg, A., Kamens, R. M., Strommen, M. R. and Nielsen, T., 1999.** Modeling the formation, decay, and partitioning of semivolatile nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons (nitronaphthalenes) in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 33, 1231-1243.
- Feilberg, A. and Nielsen, T., 2000.** Effect of aerosol chemical composition on the photodegradation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 34, 789-797.
- Feilberg, A., B. Poulsen, M. W., Nielsen, T. and Henrik Skov, 2001.** Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark. *Atmospheric Environment* 35, 353-366.

- Feilberg, A. and Nielsen, T., 2001.** Photodegradation of nitro-PAHs in viscous organic media used as models of organic aerosols. *Environmental Science and Technology* 35, 108-113.
- Feilberg, A., Ohura, T., Nielsen, T., Poulsen, M. W. B. and Amagai, T., 2002.** Occurrence and photostability of 3-nitrobenzanthrone associated with atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 36, 3591-3600.
- Fernandez, P. and Bayona, J. M., 1992.** Use of off-line gel permeation chromatography-normal-phase liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic compounds in environmental samples and standard reference materials (air particulate matter and marine sediment). *Journal of Chromatography* 625, 141-149.
- Fernandez, P., Grimalt, J. and Vilanova, R., 2002.** Atmospheric gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in high mountain regions of Europe. *Environmental Science & Technology* 36, 1162-1168.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, J. N., 1986.** *Atmospheric Chemistry: Fundamental and experimental techniques.* Wiley-Interscience: 1097 p.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, J. N., 1997.** Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles. *Science* 276, 1045-1051.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, J. N., 2000.** *Chemistry of the upper and lower atmosphere.* Wiley-Interscience: 969 p.
- Fraser, M. P., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. and Rasmussen, R. A., 1998.** Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 5. C6-C22 Nonpolar and Semipolar Aromatic Compounds. *Environmental Science & Technology* 32, 1760-1770.
- Freeman, D. and Catell, F. C. R., 1990.** Woodburning as a source of atmospheric polycyclic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* 24, 1581-1585.
- Gardner, B., Hewitt, C. N. and Jones, K. C., 1995.** PAHs in air adjacent to two inland water bodies. *Environmental Science & Technology* 29, 2405-2413.
- Gogou, A., Stratigakis, N., Kanakidou, M. and Stephanaou, E. G., 1996.** Organic aerosols in eastern Mediterranean components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry* 25, 79-96.
- Goriaux, M. 2006.** Prélèvement des HAP par tubes dénudeurs : évaluation et correction des artefacts dus à la réactivité de surface. Thèse. Université de provence.
- Hannigan, M. P., Cass, G. R., Penman, B. W., Crespi, C. L., Lafleur, A. L., Busby Jr, W. F., Thilly, W. G. and Simoneit, B. R. T., 1998.** Bioassay-Directed Chemical Analysis of Los Angeles Airborne Particulate Matter Using a Human Cell Mutagenicity Assay. *Environmental Science & Technology* 32, 3502-3514.

- Hawthorne, S. B., Miller, D. J., Langenfeld, J. J. and Krieger, M. S., 1992.** PM₁₀ high-volume collection and quantification of semi- and nonvolatile phenols, methoxylated phenols, alkanes, and polycyclic aromatic hydrocarbons from winter urban air and their relationship to wood smoke emissions. *Environmental Science and Technology* 26, 2251-2262.
- Hayakawa, K., Butoh, M., Hirabayashi, Y. and Miyazaki, M., 1994.** Determination of 1,3-, 1,6-, 1,8-dinitropyrenes and 1-nitropyrene in vehicle exhaust particulates. *Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health* 40, 20-25.
- Hayakawa, K., Murahashi, T., Butoh, M. and Miyazaki, M., 1995a.** Determination of 1,3-, 1,6-, and 1,8-dinitropyrenes and 1-nitropyrene in urban air by high-performance liquid chromatography using chemiluminescence detection. *Environmental Science & Technology* 29, 928-932.
- Hayakawa, K., Kawaguchi, Y., Murahashi, T. and Miyazaki, M., 1995b.** Distributions of nitropyrenes and mutagenicity in airborne particulates collected with an Andersen sampler. *Mutation Research* 348, 57-61.
- Hayakawa, K., Kizu, R. and Ando, K., 1999.** Study on atmospheric behavior and toxicity of carcinogenic nitroarenes by high-performance liquid chromatography using chemiluminescence detection. *Chromatography Journal Separation and Detection Science* 20, 37-43.
- Hayakawa, K., Tang, N., Akutsu, K., Murahashi, T., Kakimoto, H., Kizu, R. and Toriba, A., 2002.** Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected in downtown and suburban Kanazawa, Japan. *Atmospheric Environment* 36, 5535-5541.
- Heintzenberg, J., 1989.** Fines particles in the global troposphere - a review. *Tellus* 41B, 149-160.
- Helmig, D., Arey, J., Harger, W. P., Atkinson, R. and López-Cancio, J., 1992a.** Formation of mutagenic nitrodibenzopyranones and their occurrence in ambient air. *Environmental Science & Technology* 26, 622-624.
- Helmig, D., Lopez-Cancio, J., Arey, J., Harger, W. P. and Atkinson, R., 1992b.** Quantification of ambient nitrodibenzopyranones: further evidence for atmospheric mutagen formation. *Environmental Science & Technology* 26, 2207-2213.
- Helmig, D. and Harger, W. P., 1994.** OH radical-initiated gas-phase reaction products of phenanthrene. *The Science of the Total Environment* 148, 11-21.
- Hildemann, L. M., Markowski, G. R., Jones, M. C. and Cass, G. R., 1991a.** Submicrometer aerosols mass distribution of emissions from boilers, fireplaces, automobiles, diesel trucks and meat cooking operations. *Aerosol Science and Technology* 14, 138-152.

- Hildemann, L. M., Markowski, G. R. and Cass, G. R., 1991b.** Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. *Environmental Science & Technology* 25.
- Holder, P. S., Wehry, E. L. and Mamantov, G., 1994.** Photochemical transformation of 1-nitropyrene sorbed on coal fly ash fractions. *Polycyclic Aromatic Compounds* 4, 135–139.
- Höller, R., Tohno, S., Kasahara, M. and Hitzenberger, R., 2002.** long-term characterization of carbonaceous aerosol in Uji, Japan. *Atmospheric Environment* 36, 1267-1275.
- Hoyau, V., Jaffrezo, J. L., Garrigues, P. H., Clain, M. P. and Masclet, P., 1996.** Deposition of aerosol in polar regions - contamination of the ice sheet by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Polycyclic Aromatic Compounds* 8, 35-44.
- IARC, 1987.** Overall evaluations of carcinogenicity an updating of IARC monographs. Lyon, Vol. 1-42 (suppl 7).
- IARC, 1989.** Diesel and gasoline engine exhaust and some nitroarenes. Lyon, Vol. 46.
- IPCC, 2001.** Changements climatiques 2001 : Rapport de synthèse ; Troisième rapport d'évaluation du GIEC. 124 p.
- Ishii, S., Hisamatsu, Y., Inazu, K., Kadoi, M. and Aika, K., 2000a.** Ambient measurement of nitro-triphenylenes and possibility of nitrophenylene formation by atmospheric reaction. *Environmental Science and Technology* 34, 1893-1899.
- Ishii, S., Hisamatsu, Y., Inazu, K., Kobayashi, T. and Aika, K., 2000b.** Mutagenic nitrated benzo[a]pyrene derivatives in the reaction product of benzo[a]pyrene in NO₂-air in the presence of O₃ or under photoirradiation. *Chemosphere* 41, 1809-1819.
- Ishii, S., Hisamatsu, Y., Inazu, K. and Aika, K., 2001.** Environmental occurrence of nitro-triphenylene observed in airborne particulate matter. *Chemosphere* 44, 681-690.
- Jacobson, M. C., Hansson, H. C., Noone, K. J. and Charlson, R. J., 2000.** Organic atmospheric aerosols review and state of the science. *Reviews of Geophysics* 38, 267-294.
- Jaffrezo, J.-L., Clain, M. P. and Masclet, P., 1994.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in the polar ice of Greenland. Geochemical use of these atmospheric tracers. *Atmospheric Environment* 28, 1139-1145.
- Jäger, J. and Hanus, V., 1980.** Reaction of solid carrier-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons with gaseous low-concentrated nitrogen dioxide. *Journal of Hygiene, Epidemiology, Microbiology and Immunology Society* 24, 1-12.
- Jenkins, B. M., Jones, A. D., Turn, S. Q. and Williams, R. B., 1996.** Emissions factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning. *Environmental Science & Technology* 30, 2462-2469.

Jinhui, X. and Lee, F. S. C., 2000. Quantification of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter. *Analytica Chimica Acta* 416, 111-115.

Journal officiel européen, 2005. Directive n° 2004/107/CE du Parlement européen et du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant (26/01/2005).

Kakimoto, H., Kitamura, M., Matsumoto, Y., Sakai, S., Kanoh, F., Murahashi, T., Akutsu, K., Kizu, R. and 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.

Kakimoto, H., Kitamura, M., Matsumoto, Y., Sakai, S., Kanoh, F., Murahashi, T., Akutsu, K., Kizu, R. and Hayakawa, K., 2001. Considerations of atmospheric behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons, nitropolycyclic aromatic hydrocarbons and inorganic pollutants based on their interrelationships. *Journal of Health Science* 47, 385-393.

Kamens, R. M., Guo, Z. G. and McDow, S. R., 1990. Polynuclear aromatic hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N_2O_5 . *Atmospheric Environment* 24A, 1161-1173.

Kamens, R. M., Zhi-Hua, F., Yao, Y., Chen, D., Chen, S. and Vartiainen, M., 1994. A methodology for modeling the formation and decay of nitro-PAH in the atmosphere. *Chemosphere* 28, 1623-1632.

Katz, M. and Chan, C., 1980. Comparative distribution of eight polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected by conventional high-volume sampling and by size fractionation. *Environmental Science & Technology* 14, 838-843.

Kawanaka, Y., Matsumoto, E., Sakamoto, K., Wang, N. and Yun, S.-J., 2004. Size distributions of mutagenic compounds and mutagenicity in atmospheric particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor. *Atmospheric Environment* 38, 2125-2132.

Kendall, M., Hamilton, R. S., Watt, J. and Williams, I. D., 2001. Characterization of selected speciated organic compounds associated with particulate organic matter in London. *Atmospheric Environment* 35, 2483-2495.

Kinouchi, T., Nishifuji, K., Tsutsui, H., Hoare, S. L. and Ohnishi, Y., 1988. Mutagenicity and nitropyrene concentration of indoor air particulates exhausted from kerosene heater. *Japanese Journal of Cancer Research* 79, 32-41.

Kiss, G., Varga-Puchony, Z., Rohrbacher, G. and Hlavay, J., 1998. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric aerosol particles of different sizes. *Atmospheric Research* 46, 253-261.

- König, J., Balfanz, E., Funcke, W. and Romanowski, T., 1983.** Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter by capillary gas chromatography and gas chromatography / mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 55, 599-603.
- Korfmacher, W. A., Natusch, D., Taylor, D., Whery, E. and Mamantov, G., 1979.** Thermal and photochemical decomposition of particulate aromatic hydrocarbons. *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*, 165-170.
- Korfmacher, W. A., Whery, E., Mamantov, G. and Natusch, D., 1980.** Resistance to photochemical decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons vapour-adsorbed on coal fly ash. *Environmental Science & Technology* 14, 1094-1099.
- Leoz-Garziandia, E. 1998.** Caractérisation chimique de la matière organique gazeuse et particulaire due aux moteurs diesel, à l'émission et dans l'air ambiant. Thèse. Université Paris VII, Paris.
- Leoz-Garziandia, E., Tatry, V. and Carlier, P., 2000.** Sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and oxygenated PAH in diesel exhaust and ambient air. *Polycyclic Aromatic Compounds* 20, 245-258.
- Leoz-Garziandia, E., 2002.** Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). rapport INERIS: 44 p.
- Levsen, K., 1988.** The analysis of diesel particulate. *Fresenius Z Analytical Chemistry* 331, 467-478.
- Lewtas, J., Nishioka, M. and Peterson, B., 1990.** Bioassay directed fractionation of the organic extract of SRM 1649 urban air particulate and ambient matter. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 39, 245-256.
- Ligocki, M. P. and Pankow, J. F., 1989.** Measurement of gas/particle distributions of atmospheric organic compounds. *Environmental Science and Technology* 23, 75-83.
- Liousse, C., Penner, J. E., Chuang, C., J.J., W., Eddleman, H. and Cachier, H., 1996.** A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research* 101, 19411-19432.
- Liu, Y., Sklorz, M., Schnelle-Kreis, J., Orasche, J., Ferge, T., Kettrup, A. and Zimmermann, R., 2006.** Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in ambient aerosol: Evaluation of sampling artefact. *Chemosphere* 62, 1889-1898.
- Marchand, N. 2003.** Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique : cas de deux vallées alpines (Chamonix et Maurienne) et développement analytique. Thèse. Université de Savoie, Chambéry.

- Maria del Rosario Sienra, M., 2006.** Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter. *Atmospheric Environment* 40, 2374-2384.
- Marino, F., Cecinato, A. and Siskos, P. A., 2000.** Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens. *Chemosphere* 40, 533-537.
- Marr, L. C., Kirchmaster, T. W., Harley, R. A., Miguel, A. H. and Hering, S. V., 1998.** Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. *Environmental Science & Technology* 33, 3091-3099.
- Matsushita, H. and Iida, Y., 1986.** Application of capillary gas chromatography to environmental analysis. *Journal of High Resolution Chromatography* 9, 708-711.
- Miguel, A. H., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A. and Hering, S. V., 1998.** On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science & Technology* 32, 450-455.
- Mumford, J. L., He, R. S., Chapman, R. S., Cao, S. R., Harris, D. B., Li, X. M., Xian, Y. L., Jiang, W. Z., Xu, C. W., Chuang, J. C., Wilson, W. E. and Cooke, M., 1987.** Lung cancer and indoor air pollution in Xuan Wei, China. *Science* 235, 217-220.
- Niederer, M., 1998.** Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and substitutes (nitro-, oxy-PAHs) in urban soil and airborne particulate by GC-MS and NCI-MS/MS. *Environmental Science and Pollution Research* 5, 209-216.
- Nielsen, T., 1996.** Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmospheric Environment* 30, 3481-3490.
- Nielsen, T., Feilberg, A. and Binderup, M. L., 1999.** The variation of street air levels of PAH and other mutagenic PAC in relation to regulations of traffic emissions and the impact of atmospheric processes. *Environmental Science and Pollution Research* 6, 133-137.
- Nielson, T., 1984.** Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward nitrating species. *Environmental Science & Technology* 18, 157-163.
- Nikolaou, K., Masclet, P. and Mouvier, G., 1984.** Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere - A critical review. *The Science of the Total Environment* 32, 103-132.
- Oda, J., Yasuhara, A., Matsunaga, K. and Saito, Y., 1998.** Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons of the particulate accumulated in the tunnel duct of freeway and generation of their oxygenated derivatives. *Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health* 44, 334-351.
- Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Tasdemir, Y. and Holsen, T. M., 1999.** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. *The Science of The Total Environment* 227, 57-67.

OEHHA, 2002 and 2005. Air toxics hot spots program risk assessment guidelines. Part II: technical support document for describing available cancer potency factors. Office of Environmental Health Hazard Assessment: available at http://www.oehha.ca.gov/air/hot_spots/pdf/TSDNov2002.pdf (p109) and http://www.oehha.ca.gov/air/hot_spots/pdf/May2005Hotspots.pdf (p8 and A-1).

Offenberg, J. H. and Baker, J. E., 1999. Aerosol Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban and Over-Water Atmospheres. *Environmental Science & Technology* 33, 3324-3331.

Oros, D. R. and Simoneit, B. R. T., 2000. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel* 79, 515-536.

Oros, D. R. and Simoneit, B. R. T., 2001a. Identification and emission factors of molecular tracer in organic aerosols from biomass burning. Part1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry* 16.

Oros, D. R. and Simoneit, B. R. T., 2001b. Identification and emission factors of molecular tracer in organic aerosols from biomass burning. Part2. Deciduous trees. *Applied Geochemistry* 16.

Pankow, J. F. and Bidleman, T. F., 1992. Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure. I : Theory and analysis of available data. *Atmospheric Environment* 26A, 1071-1080.

Paputa-Peck, M., Marano, R. S., Schuetzle, D., Riley, T. L., Hampton, C. V., Prater, T. J., Skewes, L. M., Jensen, P. H., Ruehle, L. C., Bosch, L. C. and Duncan, W. P., 1983. Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate extracts by capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection. *Analytical Chemistry* 55, 1946-1954.

Park, J., Wade, T. L. and Sweet, S., 2001. Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmospheric Environment* 35, 3315-3324.

Paturel, L., Saber, A., Combet, E. and Joumard, R., 1996. Analysis of PAH emissions from passenger cars by high resolution Shpol'skii spectrofluorimetry. *Polycyclic Aromatic Compounds* 9, 331-339.

Pedersen, D. U., Durant, J. L., Penman, B. W., Crespi, C. L., Hemond, H. F., Lafleur, A. L. and Cass, G. R., 2004. Human-cell mutagens in respirable airborne particles in the northeastern United States. 1. Mutagenicity of fractionated samples. *Environmental Science & Technology* 38, 682-689.

Pedersen, D. U., Durant, J. L., Taghizadeh, K., Hemond, H. F., Lafleur, A. L. and Cass, G. R., 2005. Human cell mutagens in respirable airborne particles from the Northeastern United States. 2. Quantification of mutagens and other organic compounds. *Environmental Science & Technology* 39, 9547-9560.

- Penner, J. E., Hegg, D. and Leaitch, R., 2001.** Unraveling the role of aerosols in climate change. *Environmental Science & Technology* 35, 332A-430A.
- Pennise, D. M. and Kamens, R. M., 1996.** Atmospheric behaviour of dibenzo-p-dioxins and dibenzofuran and effects of combustion temperature. *Environmental Science & Technology* 30, 2832-2842.
- Perraudin, E. 2004.** Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules modèles d'intérêt atmosphérique : mesures cinétiques, développements analytiques et analyse des produits d'oxydation. Thèse. Université de Bordeaux 1.
- Peters, A., Wichmann, H. E., Tuch, T., Heinrich, J. and Heyder, J., 1997.** Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *American Journal of respiratory and critical care medicine* 155, 1376-1383.
- Phousongphouang, P. T. and Arey, J., 2003.** Sources of the atmospheric contaminants, 2-nitrobenzanthrone and 3-nitrobenzanthrone. *Atmospheric Environment* 37, 3189-3199.
- Pitts Jr, J. N., Van Cauwenberghe, K. A., Grosjean, D., Schmid, J. P., Fitz, D. R., Belser, W. L. J., Knudson, G. B. and Hynds, P. M., 1978.** Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Science* 202, 515-519.
- Pitts Jr, J. N., 1983.** Formation and fate of gaseous and particulate mutagens and carcinogens in real and simulated atmosphere. *Environment Health Perspectives* 47, 115-140.
- Pitts Jr, J. N., Sweetman, J. A., Zielinska, B., Winer, A. M. and Atkinson, R., 1985.** Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate organic matter: Evidence for atmospheric reactions. *Atmospheric Environment* 19, 1601-1608.
- Pope, C. A., Thun, M. J., Namboordiri, M. M., Dockery, D. W., Evans, J. S., Speizer, F. E. and Heath Jr, C. W., 1995.** Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults. *American Journal of respiratory and critical care medicine* 151, 669-674.
- Ramdhal, T., 1983.** Polycyclic aromatic ketones in environmental samples. *Environmental Science and Technology* 17, 666-670.
- Reisen, F. and Arey, J., 2005.** Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles basin. *Environmental Science & Technology* 39, 64-73.
- Renoux, A. and Boulaud, D., 1998.** Les aérosols : Physique et Métrologie. Lavoisier Tec & Doc, Paris: Paris, p.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 1991.** Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. *Environmental Science & Technology* 25., 1112-1125.

- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 1993a.** Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science & Technology* 27, 2700-2711.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 1993b.** Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances. *Environmental Science & Technology* 27, 2736-2744.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 1993c.** Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environmental Science & Technology* 27, 1892-1904.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 1993d.** Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science & Technology* 27, 636-651.
- Rogge, W. F., Mazurek, M. A., Hildemann, L. M. and Cass, G. R., 1993e.** Quantification of urban aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment* 27A, 1309-1330.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 1994.** Sources of Fine Organic Aerosol. 6. Cigarette Smoke in the Urban Atmosphere. *Environmental Science & Technology* 28, 1375-1388.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A. and Cass, G. R., 1996.** Mathematical modelling of atmospheric fine particulate-associated primary organic compounds concentrations. *Journal of Geophysical Research* 101, 19379-19394.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 1997a.** Sources of fine organic aerosol .7. Hot asphalt roofing tar pot fumes. *Environmental Science & Technology* 31, 2726-2730.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 1997b.** Sources of fine organic aerosol .8. Boilers burning No. 2 distillate fuel oil. *Environmental Science & Technology* 31, 2731-2737.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 1998.** Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak and synthetic log combustion in residential fireplaces. *Environmental Science & Technology* 32, 13-22.
- Salvi, S., Blomberg, A., Rudell, B., Kelly, F., Sandström, T., Holgate, S. T. and Frew, A., 1999.** Acute inflammatory responses in the airways and peripheral blood after short-term exposure to diesel exhaust in healthy human volunteers. *American Journal of respiratory and critical care medicine* 159, 702-709.
- Samet, J. M., Zeger, S. I. and Berhane, K., 1995.** The association of mortality and particulate air pollution. In *Particulate air pollution and daily mortality*, Health Effects Institute, Cambridge, MA: Cambridge, 294pp.

Sasaki, J., Aschmann, S. M., Kwok, E. S. C., Atkinson, R. and Arey, J., 1997. Products of the Gas-Phase OH and NO₃ Radical-Initiated Reactions of Naphthalene. *Environmental Science & Technology* 31, 3173-3179.

SAX'S, 1996. Dangerous properties of industrial materials. Ninth edition. Richard J. Lewis, SR.

Schantz, M. M., Wise, S. A. and Lewtas, J., 2003. Intercomparison exercise program for organic contaminants in PM_{2.5} air particulate matter: description and results for intercomparison exercise I. NIST.

Schauer, C., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A. and Cass, G. R., 1996. Source apportionment of airborne particulate matter using organics compounds as tracers. *Atmospheric Environment* 30, 3837-3855.

Schauer, C. and Cass, G. R., 2000. Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. *Environmental Science & Technology* 34, 1821-1832.

Schauer, C., Niessner, R. and Poschl, U., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter : decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts. *Environmental Science & Technology* 37, 2861-2868.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 1999a. Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C-1 through C-29 organic compounds from meat charbroiling. *Environmental Science & Technology* 33, 1566-1577.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 1999b. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C-1 through C-30 organic compounds from medium duty diesel trucks. *Environmental Science & Technology* 33, 1578-1587.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 2001. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C-1-C-29 organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environmental Science & Technology* 35, 1716-1728.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 2002a. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C-1-C-32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environmental Science & Technology* 36, 1169-1180.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 2002b. Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C-1-C-27 organic compounds from cooking with seed oils. *Environmental Science & Technology* 36, 567-575.

Schnelle-Kreis, J., Gebefugi, I., Welzl, G., Jaensch, T. and Kettrup, A., 2001. Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmospheric Environment* 35, 71-81.

- Schuetzle, D., 1983.** Sampling of vehicle emissions for chemical analysis and biological testing. *Environmental Health Perspectives* 47, 65-80.
- Schuetzle, D. and Perez, J. M., 1983.** Factor influencing the emissions of nitrated-polynuclear aromatic hydrocarbons (nitro-PAH) from diesel engines. *Journal of the Air Pollution Control Association* 33, 751-755.
- Schulze, J., Hartung, A., Kraft, J. and Lies, K.-H., 1984.** Identification of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate matter by capillary gas chromatography and capillary gas chromatography/mass spectrometry. *Chromatographia* 19, 391-397.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N., 1998.** Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. Wiley-Interscience: 1326 p.
- Sera, N., Fukuhara, K. and Miyata, N., 1994.** Detection of nitro-azabenz[a]pyrene derivatives in the semivolatile phase originating from airborne particulate matter, diesel and gasoline vehicles. *Mutagenesis* 9, 47-52.
- Simo, R., Colom-Altes, M., Grimalt, J. O. and Albaiges, J., 1991.** Background levels of atmospheric hydrocarbons, sulfate and nitrate over western Mediterranean. *Atmospheric Environment* 25A, 1463-1471.
- Sonnefeld, W. J., Zoller, W. H. and May, W. E., 1983.** Dynamic coupled-column liquid chromatographic determination of ambient temperature vapor pressures of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Analytical Chemistry* 55, 275-280.
- Tokiwa, H., Nakagawa, R., Morita, K. and Ohnishi, Y., 1981.** Mutagenicity of nitro derivatives induced by exposure of aromatic compounds to nitrogen dioxide. *Mutation Research* 85, 195-205.
- Tokiwa, H., Sera, N., Kai, M., Horikawa, K. and Ohnishi, Y., 1990.** The role of nitroarenes in the mutagenicity of airborne particles indoors and outdoors. In : Waters, M.D. ; Daniel, F.B. ; Lewtas, J. ; Moore, M.M. and Nesnow, S. : Genetic toxicology of complex mixtures. Plenum Press: New York, 165-172 p.
- Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E. G., Kavouras, I. G., Koutrakis, P., Oyola, P. and von Baer, D., 2002.** The composition and sources of PM_{2.5} organic aerosol in two urban areas of Chile. *Atmospheric Environment* 36, 3851-3863.
- Valerio, F. and Lazzaratto, A., 1985.** Photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (HAP) in real and laboratory conditions. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 23, 135-151.
- Van Houdt, J. J., 1990.** Mutagenic activity of airborne particulate matter in indoor and outdoor environments. *Atmospheric Environment* 24B, 207-220.

- Van Vaeck, L. and Van Cauwenberghe, K., 1978.** Cascade impactor measurements of size distribution of the major classes of organic pollutants in atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment* 12, 2229-2239.
- Vasconcellos, P. C., Zacarias, D., Pires, M. A. F., Pool, C. S. and Carvalho, L. R. F., 2003.** Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of Sao Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment* 37, 3009-3018.
- Venkataraman, C., Lyons, J. M. and Friedlander, S. K., 1994.** Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 1. Sampling, measurement methods, and source characterization. *Environmental Science & Technology* 28, 555-562.
- Venkataraman, C. and Friedlander, S. K., 1994.** Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 2. Ambient measurements and effects of atmospheric processes. *Environmental Science & Technology* 28, 563-572.
- Venkataraman, C., Thomas, S. and Kulkarni, P., 1999.** Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons-gas/particle partitioning to urban aerosols. *Journal of Aerosol Science* 30, 759-770.
- Vincenti, M., Maurino, V., Minero, C. and Pelizzetti, E., 2001.** Detection of nitro-substituted polycyclic airborne particulate. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 79, 257-272.
- Warner, S. D., Farant, J.-P. and Butler, I. S., 2004.** Photochemical degradation of selected nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in solution and adsorbed to solid particles. *Chemosphere* 54, 1207-1215.
- Wilson, N. K., McCurdy, T. R. and Chuang, J. C., 1995.** Concentrations and phase distributions of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Atmospheric Environment* 29, 2575-2584.
- Wortham, H. 1991.** Etude des transformations physico-chimiques des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Etudes sur le terrain et essais de simulations en laboratoire. Thèse. Université de Paris VII, Paris.
- Yaffe, D., Cohen, Y., Arey, J. and Grosovsky, A. J., 2001.** Multimedia analysis of PAHs and nitro-PAH daughter products in the Los Angeles basin. *Risk Analysis* 21, 275-294.
- Yamasaki, H., Kuwata, K. and Miyamoto, H., 1982.** Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* 16, 189-194.
- Yamasoe, M. A., Artaxo, P., Miguel, A. H. and Allen, A. G., 2000.** Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the amazon basin water-soluble species and trace elements. *Atmospheric Environment* 34, 1641-1653.

- Yang, T. C., Chou, A., Chen, E., Chiu, L. and Ni, Y., 1994.** Photodecomposition of environmental nitropolycyclic aromatic hydrocarbons. *Polycyclic Aromatic Compounds* 5, 201–208.
- Yassaa, N., Meklati, B. Y., Cecinato, A. and Marino, F., 2001.** Organic aerosols in urban and waste landfill of Algiers metropolitan area: Occurrence and sources. *Environmental Science & Technology* 35, 306-311.
- Zielinska, B., Arey, J., Atkinson, R., Ramdahl, T., Winer, A. M. and Pitts Jr, J. N., 1986.** Reaction of dinitrogen pentoxide with fluoranthene. *Journal of American Chemical Society* 108, 4126-4132.
- Zielinska, B., Arey, J., Atkinson, R. and McElroy, P. A., 1989a.** Formation of methylnitronaphthalenes from the gas-phase reactions of 1- and 2-methylnaphthalene with OH radicals and N₂O₅ and their occurrence in ambient air. *Environmental Science & Technology* 23, 723-729.
- Zielinska, B., Arey, J., Atkinson, R. and Wiener, A. M., 1989b.** The nitroarenes of molecular weight 247 in ambient particulate samples collected in southern California. *Atmospheric Environment* 23, 223-229.

ANNEXES

Poster n°1 :

**Seasonal variation of PAH particle size distribution and
gas/particle partitioning in two alpine valleys.**

A. ALBINET, E. LEOZ-GARZIANDIA, J-L. BESOMBES, H. BUDZINSKI, E.
VILLENAVE, J-L. JAFFREZO.

**European Aerosol Conference 2003, Budapest (Hongrie),
Septembre 2003.**

SEASONAL VARIATION OF PAH PARTICLE SIZE DISTRIBUTION AND GAS/PARTICLE PARTITIONING IN TWO ALPINE VALLEYS

A. ALBINET¹, E. LEOZ-GARZANDIA¹, J.-L. BESOMBES², H. BUDZINSKI³, E. VILLENAVE⁴, J.-L. JAFFREZO⁵ ♦ ¹ INERIS, Parc technologique Alata BP2, 60550, Verneuil en Halatte (France), alexandre.albinet@ineris.fr ♦ ² LCME, Université de Savoie, 73376, Le Bourget du Lac (France) ♦ ³ LPTC, Université de Bordeaux 1, 33405, Talence (France) ♦ ⁴ LPCM, Université de Bordeaux 1, 33405, Talence (France) ♦ ⁵ LGGE, Université de Grenoble, 38402, Saint-Martin d'Hères (France)

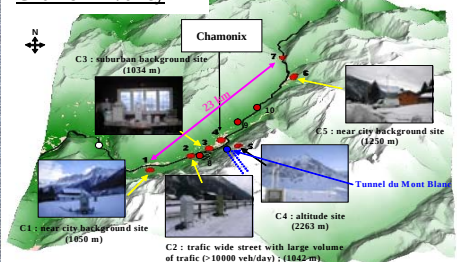
OBJECTIVES

Description of the relations between PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) concentrations, external parameters (sampling site, meteorological parameters, sources) and aerosol characteristics, including its carbonaceous fraction (OC and EC). Gas/particle partitioning and particle size distribution of PAH are also investigated.

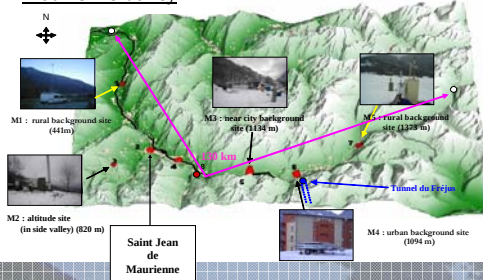
SAMPLING AND ANALYSIS

As part of the program "Pollution des Vallées Alpines" (POVA) two sampling surveys of PAH were performed in two sensitive valleys : the Chamonix and the Maurienne valleys. Sampling were achieved during two weeks (winter 2002-2003 and summer 2003) after the reopening of the "Tunnel of Mont Blanc" to heavy-duty traffic (which was closed for 3 years). Five sites were instrumented in each valley. Modified high volume samplers (Digitel or HVS) were used in order to determine particulate (quartz filter) and gas (polyurethane foam) PAH concentrations. Size fractionated aerosol samples were collected with a seven stage high volume cascade impactor (from 20 to 0.01 µm). The various characteristics of the sites (traffic, sub-urban, near city, rural, altitude) allow observations of the variability of the components. Each sampling sites were also instrumented for gas pollutants analysis (CO, NO, NO₂, O₃). Concentrations of 17 PAH were determined by HPLC coupled with a fluorometric/UV detector.

Chamonix Valley



Maurienne Valley



ACKNOWLEDGMENTS

POVA program is supported in France by :

- MEDD (Ministry of Ecology and Sustainable Development)
- METL (Ministry of Equipment)
- Région Rhône Alpes
- ADEME (Agency for Development and Energy)
- Program Primequal 2

INERIS

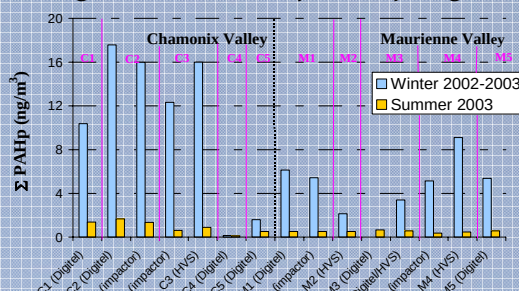
LCME
Laboratoire Chimie Atmosphérique
et Environnement

LGGE
Laboratoire de Géologie et d'Environnement

UNIVERSITÉ BORDEAUX 1
Sciences Technologies

RESULTS

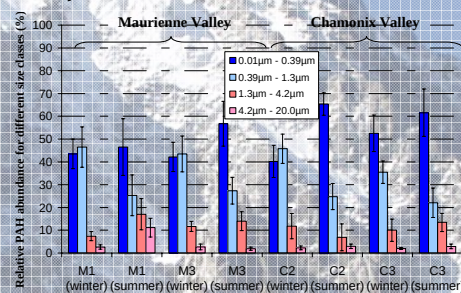
Average concentrations of ΣPAHp* (ng/m³) :



- higher PAH concentrations observed in winter because of additional emissions (residential heating) ;

- larger average concentrations (about ×2) in the Chamonix Valley than in the Maurienne Valley despite very large heavy-duty international traffic in the latter valley. The influence of other sources, and of dilution and dispersion processes, seem to play a more dominant role. The larger ventilation in the much wider Maurienne Valley is most probably one of the key factors decreasing concentrations through dispersion ;

PAH particle size distribution :

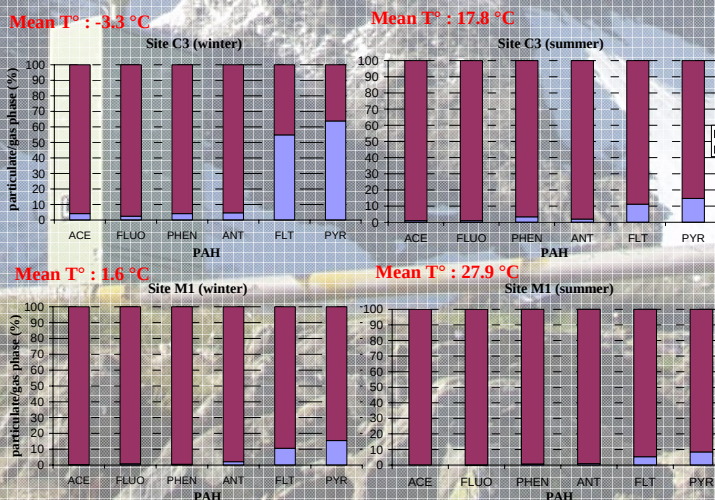


- a larger fraction of PAH is adsorbed on very fines particles (0.01µm – 0.39µm) in summer compared to the winter period ;

- shifting of the relative PAH distribution from fines to larger particles between winter and summer (except for C2) → phenomenon (also observed for EC and OC) very characteristic in the case of Alpine Valleys.

Hypothesis to be confirm : a local polluted aerosol (characterised by fines particles) in winter and a more mixed and older aerosol in summer, with possibilities of adsorption of semi-Volatiles Organics Compounds (VOC).

PAH gas/particle partitioning** :



Gas/particle partitioning are in relation with ambient T°C. In winter, with lower T°C at C3, the equilibrium between gas and particle phase is shifted to the particulate phase.

Phenomenon less marked in summer : just a difference between winter and summer with in summer PAH mainly in gas phase in relation with higher ambient T°C.

** only results for PAH with less than 4 aromatic cycles are presented. They are mainly in gas phase or partitioned in both phases.

PERSPECTIVES

Study of aerosol sources with PAH profiles and their evolution for each meteorological period. Study of potential correlations of PAH with other pollutants such as NO_x, VOC, PM₁₀ and other organic compounds analysed on atmospheric particles. Analysis of PAH derivatives (nitro- and oxygenated PAH) could give information on their sources and formation processes (by comparison with studies in simulation chamber realized by the LPTC and LPCM (University of Bordeaux)).

Poster n°2 :

**Concentrations spatiales et variations saisonnières des
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les
vallées Alpines. Programme POVA.**

A. ALBINET, E. LEOZ-GARZIANDIA, J-L. BESOMBES, N. MARCHAND, P.
MASCLET, J-L. JAFFREZO.

Atelier ESCOMPTE, Marseille (France), Février 2005.

A. ALBINET¹, E. LEOZ-GARZANDIA¹, J.-L. BESOMBES², N. MARCHAND², P. MASCLÉ², J.-L. JAFFREZO³

¹ INERIS, Parc technologique Alata BP2, 60550, Verneuil en Halatte (France), ² LCME, Université de Savoie, 73376, Le Bourget du Lac (France),

³ LGGE-CNRS, Université Joseph Fourier, 38402, Saint-Martin d'Hères (France)

Contacts : alexandre.albinet@ineris.fr et Jean-Luc.Besombes@univ-savoie.fr

OBJECTIFS DE L'ÉTUDE DES HAP

- Apporter des données relatives aux niveaux d'exposition de la population à des composés toxiques (certains HAP sont des composés cancérogènes et/ou mutagènes avérés) ;
- Evaluer l'influence des sources de combustion (en complément des données issues de l'analyse de la MOP, des COV...) en s'intéressant aux contributions relatives de certains HAP caractéristiques de source.

PRÉLÈVEMENTS

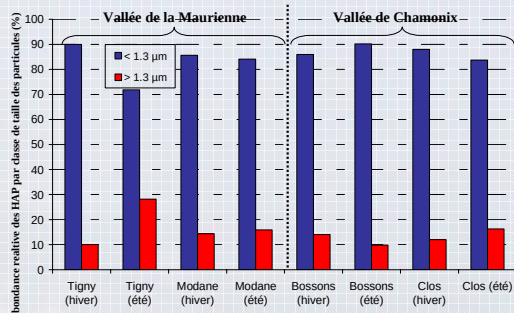
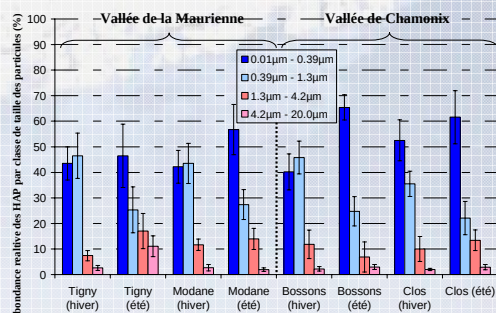
- 4 campagnes intensives de prélèvements des HAP de 2 semaines réalisées en vallée de Chamonix et de la Maurienne, pendant la fermeture (Été 2000, Hiver 2001) et après la réouverture (Hiver, Été 2003) du Tunnel du Mont Blanc (TMB) ;
- jusqu' à 5 sites instrumentés par vallée (péri-urbain, trafic, rural, altitude...) par des préleveurs haut débit (Digitel DA-80 ou HVS) pour la détermination des HAP particuliers (filtre quartz ou fibre de verre) ou gazeux (mousse polyuréthane) et/ou par des impacteurs en cascade haut débit (7 étages : de 20 à 0.01 µm) pour la distribution en taille des HAP.

ANALYSES

- Extraction : ASE (Accelerated Solvent Extraction) ou Soxhlet ;
- analyse des échantillons par HPLC couplée à la Fluorescence/UV.

Concentrations atmosphériques de 16 HAP et 4 HAP oxygénés

Distribution en taille des HAP (Hiver et Été 2003)



- La part des HAP adsorbés sur les très fines particules (0.01-0.39 µm) est plus importante en été qu'en hiver ;
- entre l'hiver et l'été : déplacement de la distribution relative en HAP des fines vers les plus grosses particules (excepté aux Bossons)

Phénomène spécifique au cas des Vallées alpines
(également observé pour EC et OC).

Hypothèse (à confirmer) : en hiver, l'aérosol est pollué localement (caractérisé par des particules fines) ; en été, l'aérosol est plus mélangé et plus "vieux" avec possibilités d'adsorption de Composés Organiques semi-Volatils.

REMERCIEMENTS

Le programme POVA est soutenu par la Région Rhône Alpes, l'ADEME, le METL (Ministère de l'Équipement, des Transports et du Logement), le MEDD (Ministère de l'Écologie et du Développement Durable) et le programme PRIMEQUAL 2.

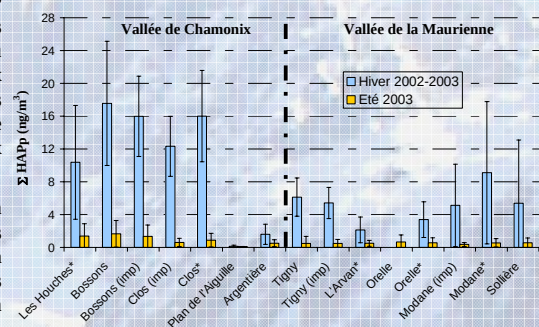
RÉSULTATS

Concentrations moyennes de ΣHAP* (Hiver et Été 2003) :

- Les niveaux de concentrations en HAP observés sur les sites péri-urbains (Houches, Clos de l'Ours, Modane) sont du même ordre de grandeur que ceux observés pour de grandes agglomérations européennes. Ceci peut également être observé en hiver sur certains sites ruraux (Sollières) ;

- concentrations plus importantes en hiver dues à la présence de sources additionnelles (chauffage domestique) et à la formation fréquente de couches d'inversion qui permet l'accumulation des polluants ;

- concentrations moyennes plus importantes (environ ×2) dans la vallée de Chamonix malgré l'importance du trafic des poids lourds dans la vallée de la Maurienne. La meilleure ventilation dans la vallée de la Maurienne plus large et plus longue est probablement le facteur clé qui fait décroître les concentrations par dispersion.



Vallée de Chamonix

Les fortes concentrations observées aux Houches, Bossons et Clos de l'Ours sont directement en relation avec la proximité des sources (trafic, chauffage au bois...). Le site d'altitude du Plan de l'Aiguille constitue "niveau zéro".

Vallée de la Maurienne

Faible variabilité entre les sites des concentrations en HAP (meilleure dispersion des polluants).

Impact fermeture/réouverture du TMB :

	Σ HAP* (ng/m³)
Hiver 2001	22.8 (5.1 - 64.3)
Hiver 2003	12.3 - 16.0 (7.0 - 24.7)
Été 2000	0.7 (0.4 - 1.3)
Été 2003	0.6 - 0.9 (0.3 - 3.6)

	Σ HAP* (ng/m³)
Hiver 2001	6.4 (1.6 - 10.3)
Hiver 2003	5.1 - 9.1 (0.8 - 32.5)
Été 2000	0.4 (0.2 - 0.7)
Été 2003	0.4 - 0.6 (0.1 - 1.8)

* : Σ HAP présents exclusivement en phase particulaire (nombre de cycles aromatiques ≥ 4)

Modane et Clos de l'Ours : 2 seuls sites instrumentés tout au long du programme (sites péri-urbains)

Réouverture du TMB :

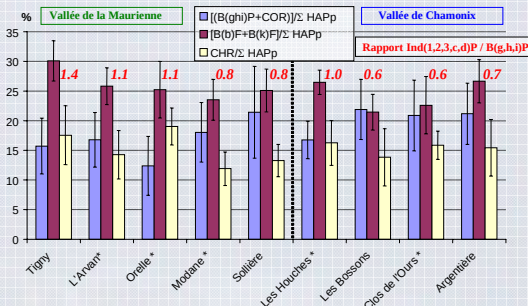
- Pas d'impact visible sur les concentrations moyennes en HAP (conditions météorologiques comparables).

- profils chimiques des HAP : pas de différences notables en hiver pour les 2 sites.

- Été : augmentation de la part des HAP indicateurs véhiculaire diesel au Clos de l'Ours (lien avec réouverture TMB ?).

- Modane : augmentation de la part du B(a)P et des HAP indicateurs de la combustion bois.

Étude des sources :



Contribution relative moyenne (par rapport à Σ HAP) des différents HAP indicateurs de sources. (Campagne d'été 2003)

En été la source principale des HAP est la source véhiculaire.

Le rapport Ind(1,2,3,c,d)P / B(g,h,i)P permet de distinguer la source émission diesel (valeur proche de 1) de la source émission essence (valeur proche de 0.4).

Vallée de la Maurienne

Influence visible de la source émission diesel (forte contribution B(b)F + B(k)F ; rapport Ind/B(g,h,i)P > 1) notamment sur les sites situés avant le tunnel du Fréjus : Tigniny, Arvan, Orelle. Les sites de Modane et Sollières semblent plus influencés par les émissions essence.

Vallée de Chamonix

Influence de la source émission essence (forte contribution B(g,h,i)P+COR et plus faible contribution de B(b)F+B(k)F ; rapport Ind/B(g,h,i)P < 1) sur les sites Bossons, et du Clos de l'Ours. Le site des Houches semble plus influencé par la source émission diesel.

En hiver l'étude des sources par les HAP est plus complexe à interpréter car les signatures chimiques sont perturbées par la présence de sources additionnelles (chauffage domestique)

Nécessité d'étudier, non pas la valeur absolue des contributions relatives à un temps t, mais plutôt leurs évolutions et les corrélations éventuelles avec d'autres composés indicateurs de sources

Communication orale :

**Spatial and seasonal variations of gaseous and particulate
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH): cases of
Chamonix and Maurienne valleys.**

A. ALBINET, E. LEOZ-GARZIANDIA, J-L. BESOMBES, H. BUDZINSKI, E.
VILLENAVE, J-L. JAFFREZO.

**9th FECS Conference on Chemistry and the Environment,
Bordeaux (France), Août 2004.**

SPATIAL AND SEASONAL VARIATIONS OF GASEOUS AND PARTICULATE POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAH): CASES OF CHAMONIX AND MAURIENNE VALLEYS.

Alexandre ALBINET, Eva LEOZ-GARZIANDIA, Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), 60550, Verneuil en Halatte, France

Jean-Luc BESOMBES, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME), Université de Savoie, 73376, Le Bourget du Lac, France

Hélène BUDZINSKI, Laboratoire de Physico- et Toxicochimie des systèmes naturels (LPTC), Université de Bordeaux 1, 33405, Talence, France

Eric VILLENAVE, Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM), Université de Bordeaux 1, 33405, Talence, France

Jean-Luc JAFFREZO, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE), Université de Grenoble, 38402, Saint-Martin d'Hères, France

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, aerosol chemical composition, size distribution, anthropogenic sources, special field campaigns.

Particle size distributions and concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Oxygenated PAH (OPAHs) in gas and particle phases were obtained during the program "Pollution des Vallées Alpines" (POVA). The general objectives of this program are the comparative studies of atmospheric pollution and the modeling of atmospheric emissions and transport in two French alpine valleys: Chamonix and Maurienne.

Results presented here come from 15 days intensive field campaigns performed in winter 2002-2003 and summer 2003 after the reopening of the "Tunnel du Mont Blanc" to heavy-duty traffic (which was closed for 3 years).

A modified high volume sampler was used to collect PAH and oxygenated PAH in both particulate and gas phases. Size fractionated aerosol samples were collected with a seven stage high volume cascade impactor.

Concentrations of 17 PAHs and 4 OPAHs were determined by HPLC coupled with a fluorometric/UV detector. Relationships between evolution of atmospheric PAH concentrations, external parameters (sampling site, meteorological conditions, sources), gas pollutants concentrations (CO, NO, NO₂, O₃) and the aerosol characteristics (PM₁₀, EC and OC) were also studied.

The results obtained in this study suggest:

- an important anthropogenic contribution in collected aerosol in both valleys, for both seasons and more particularly in winter when important PAH concentrations were observed (maximum average for Σ_{16} -PAHs about 35 ng.m⁻³ for the particulate phase and 95 ng.m⁻³ for the gas phase);
- significant differences in particle size distributions of PAH in relation with source contributions and proximity with a maximum PAH abundance on particles having an aerodynamic diameter less than 1.3 μ m in winter and less than 0.39 μ m in summer (figure 1);

- for PAHs and OPAHs with molecular weights less than 208, variable gas/particle partitioning were observed. The gas phase contribution, ranged from 36 to 100% for PAHs and from 0 to 100% for OPAHs, generally decreased with increasing molecular weight and increased with decreasing temperature.

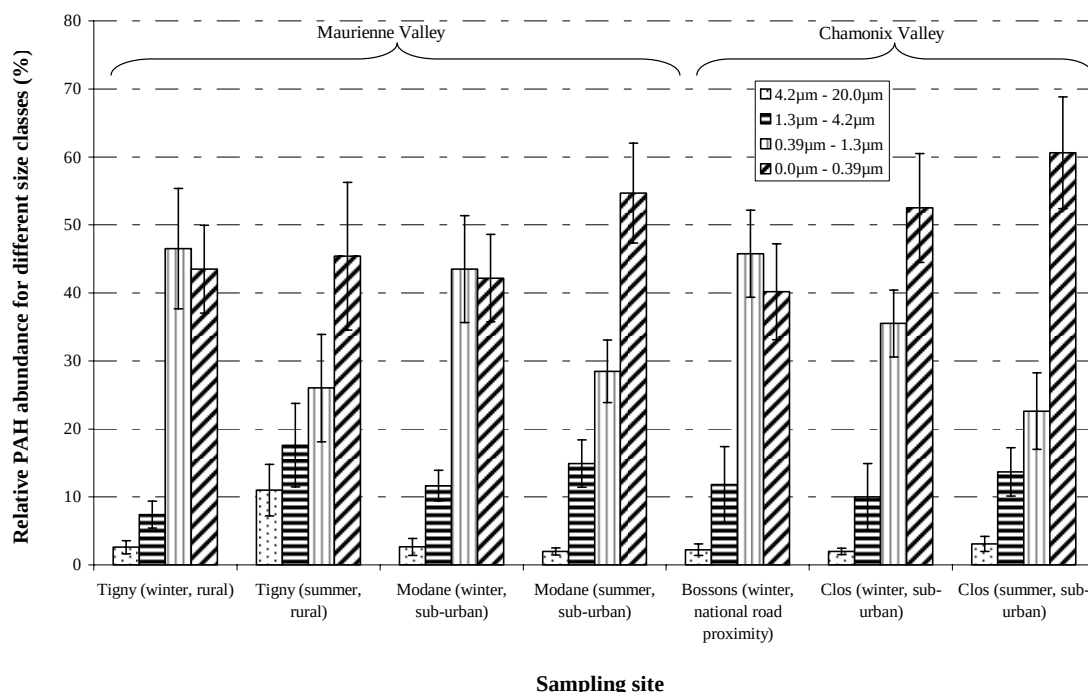


Figure 1. PAH particle size distributions in two Alpines valley

ACKNOWLEDGEMENTS

The POVA program is supported in France by the Région Rhône Alpes, ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), METL (Ministère de l'Equipeement, des Transports et du Logement), and MEDD (Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable). We would like to thanks Météo France for providing the meteorological data.

**Brochure de présentation du programme de recherche
POllution des Vallées Alpines (POVA).**

Les chercheurs s'intéressent à l'air des Alpes...

le programme PO.V.A.

(Pollution des Vallées Alpines)



Le massif alpin évoque instinctivement l'air pur et un environnement préservé. Toutefois, ses vallées sont particulièrement exposées à la pollution de l'air : bien que dépourvues de grandes métropoles urbaines, leur topographie encaissée favorise l'accumulation de polluants au point de dégrader la qualité de l'air lors de conditions météorologiques particulières. Même si les transports routiers sont fréquemment incriminés, les connaissances scientifiques demeurent insuffisantes pour déterminer les causes de cette situation.

Les 3 années de fermeture du tunnel du Mont-Blanc (Haute-Savoie - 74), durant lesquelles l'essentiel du transit routier France-Italie s'est reporté vers le tunnel du Fréjus (Savoie - 73), ont été mises à profit par les chercheurs et les pouvoirs publics pour développer un vaste programme de recherche : "PO.V.A." (Pollution des Vallées Alpines).

Coordonné conjointement par *L'Air de l'Ain et des Pays de Savoie* (Air-APS) et le *Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement* (LGGE), ce programme entre actuellement dans sa seconde phase...

Pourquoi une recherche sur l'air des vallées alpines ?

L'Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'air L'Air de l'Ain et des Pays de Savoie (Air-APS), ayant montré que les vallées de la Maurienne et de Chamonix étaient des zones sensibles, a installé des stations de mesures dès 1997 à St-Jean-de-Maurienne et à Chamonix⁽¹⁾. En complément de ces implantations, différentes campagnes de mesures ont été réalisées dans les deux vallées pour appréhender les niveaux de pollution, notamment près des axes routiers (hiver 97-98, été 99 et hiver 99-2000).

Mais un tel dispositif n'est cependant pas suffisant pour répondre à des questions centrales :

- quelle est la part respective des différentes sources de pollution, et plus particulièrement celle du trafic routier, dans l'atmosphère des vallées ?
- comment se dispersent les polluants en fond de vallée et en altitude depuis leur lieu d'émission ?
- quelles populations et quels écosystèmes sont soumis à cette pollution atmosphérique ?

Fort des acquis de l'expérience transfrontalière⁽²⁾ *Air Espace Mont-Blanc*, PO.V.A. pourra apporter des précisions sur toutes ces interrogations. Ce programme souhaite répondre ainsi aux attentes des populations locales en terme de nuisances et d'appréhension des zones où un risque existe pour la santé et l'environnement, mais aussi apporter une contribution scientifique aux problématiques d'aménagement du territoire alpin.

⁽¹⁾ Selon la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie (LAURE) de décembre 1996, ces installations ne sont obligatoires que dans les agglomérations de plus de 100 000 habitants. Certaines villes de tailles plus modeste, telles que Chamonix et St-Jean-de-Maurienne, bénéficient cependant d'un tel dispositif afin d'informer quotidiennement les habitants sur la qualité de l'air qu'ils respirent et d'éventuels dépassements des valeurs réglementaires.

⁽²⁾ Le programme *Air Espace Mont-Blanc* (1999-2002) a été conduit par *L'Air de l'Ain et des Pays de Savoie* et ses homologues suisses (Resival) et italiens (ARPA-VA). Il a permis d'établir pour la première fois un bilan général de la pollution de l'air dans les régions du Mont-Blanc (Chamonix, Valais, Vallée d'Aoste).

PO.V.A. :

*"mesurer pour
comprendre,
comprendre pour
anticiper"*



Les objectifs du programme PO.V.A. se déclinent en 3 phases

- dresser un état des lieux comparatif de la pollution dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne, avant et après la réouverture du tunnel du Mont - Blanc, grâce à un dispositif de mesures de grande envergure,
- évaluer les contributions respectives des différentes sources de polluants (chauffage, industries, véhicules légers, poids lourds, végétation,...) dans la pollution globale des vallées et en particulier estimer la part attribuable aux transports routiers,
- développer un outil opérationnel de modélisation de la qualité de l'air, spécifiquement adapté au cas des vallées alpines, qui permette de réaliser des études de scénario par anticipation (liaison ferroviaire Lyon-Turin par exemple).

Une collaboration pluridisciplinaire ...

Les mécanismes et processus mis en jeu dans la pollution atmosphérique sont éminemment complexes et nécessitent de faire appel à des connaissances et des compétences diversifiées pour les appréhender dans leur globalité. Autour de ce programme PO.V.A., Air-APS et le LGGE ont fédéré différentes équipes de recherche internationalement réputées dans leurs spécialités respectives.

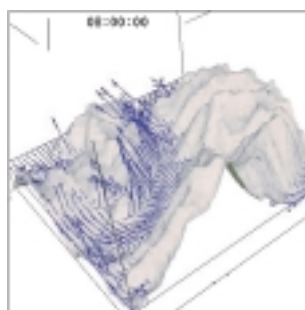
... pour mesurer ...

Le dispositif mis en place permet de mesurer plusieurs dizaines d'espèces chimiques, qu'elles soient gazeuses ou particulaires. Certaines, connues pour leurs effets sur la santé, sont clairement identifiées et réglementées (oxydes d'azote, ozone, particules en suspension de diamètre inférieur à 10 μm ,...).

D'autres composés peuvent être de très bons indicateurs des sources qui les rejettent ou de réactions chimiques (par exemple les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) produits lors de phénomènes de combustion, et les Composés Organiques Volatils (COV) parmi lesquels le benzène, réglementé car cancérogène).



... et modéliser



Le délicat travail des chercheurs chargés de la modélisation consiste à intégrer les connaissances acquises au cours des campagnes de mesure dans un outil informatique opérationnel, seul moyen de gérer la complexité des processus physiques et chimiques

impliqués. La confrontation des résultats de simulation aux mesures acquises sur le terrain permet de tester ensuite la robustesse du modèle.

Quatre campagnes de mesures intensives

En été et en hiver...

Les mécanismes de la pollution de l'air dépendent très fortement des conditions météorologiques, et donc de la saison. Ainsi, les situations hivernales sont propices à l'accumulation des polluants primaires, émis directement par les sources (tels que les oxydes d'azote, les particules en suspension, ...) tandis que les situations estivales favorisent la formation de polluants secondaires par réactions chimiques (en particulier l'ozone). Il s'avère donc indispensable de mener des investigations pendant ces deux périodes très distinctes de l'année.

... pendant et après la fermeture du tunnel du Mont-Blanc

La période de fermeture du tunnel du Mont-Blanc a été l'occasion de réaliser deux campagnes de mesures intensives en août 2000 et janvier 2001. Elles ont permis d'observer la pollution atmosphérique dans le cas extrême où le trafic routier transalpin délaissait temporairement la vallée de Chamonix pour emprunter la vallée de la Maurienne. Les nombreuses données recueillies permettent d'ores et déjà de dresser un premier aperçu des sites les plus exposés dans de telles conditions et de mettre en évidence de nettes différences entre les fonds de vallées et l'atmosphère libre des hauts versants.

Depuis juillet 2002, les camions peuvent de nouveau emprunter le tunnel du Mont-Blanc. Deux nouvelles campagnes de mesures vont se dérouler en janvier (du 15 au 31) et en juillet 2003 pour étudier la qualité de l'air des vallées après la redistribution du trafic routier.

Les moyens mis en œuvre

Les campagnes de mesure rassemblent une vingtaine de scientifiques et des moyens techniques importants, nécessaires pour suivre les évolutions spatiales et temporelles de la pollution atmosphérique :

• au niveau du sol :

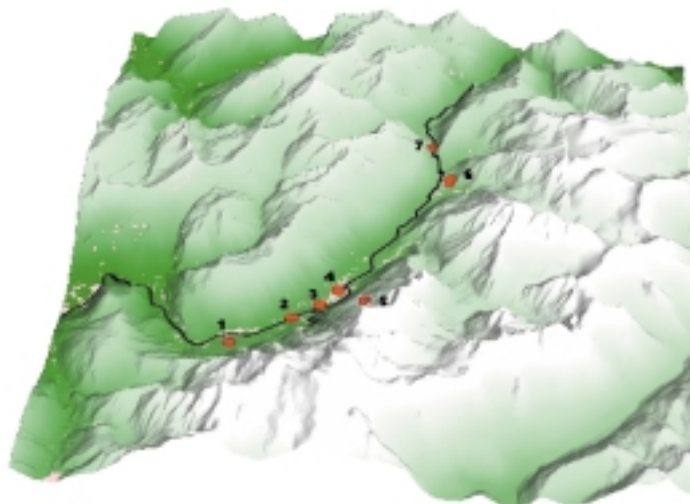
déploiement d'un grand nombre d'appareillages sur 7 sites dans chacune des vallées pour mesurer différents polluants et paramètres météorologiques

• en altitude :

- mesures aéroportées effectuées à bord d'un ULM,
- analyseur embarqué dans le téléphérique de l'aiguille du Midi à Chamonix,
- systèmes radars (Lidar et profileur de vent).

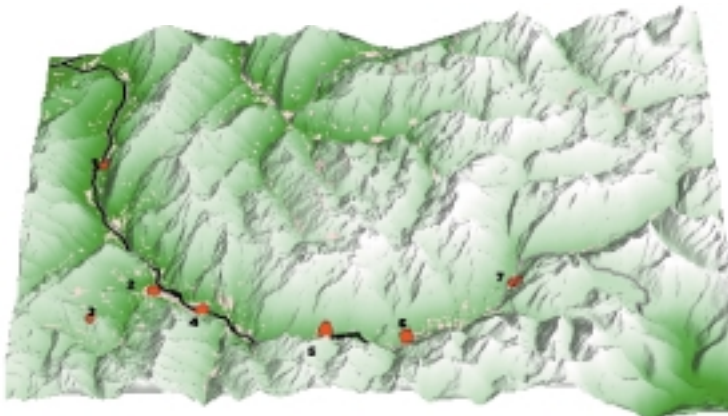
Les sites de mesures

à Chamonix



- 1 - Les Houches, en entrée de vallée
- 2 - Les Bossons, site de proximité Air-APS
- 3 - Les Pélérins
- 4 - Chamonix, station fixe Air-APS
- 5 - Plan de l'Aiguille, site d'altitude
- 6 - Argentière
- 7 - Col des Montets, site de "sortie" de vallée

en Maurienne



- 1 - Tigny, en entrée de vallée
- 2 - St-Jean-de-Maurienne, station fixe Air-APS
- 3 - Arvan, site d'altitude
- 4 - St-Julien-Montdenis, site de proximité Air-APS
- 5 - Orelle
- 6 - Modane
- 7 - Sollières, site de "sortie" de vallée

Horizon 2004

Au terme de ces différents travaux, nous disposerons d'un outil informatique recréant l'atmosphère complexe des vallées. Il permettra d'initier des études d'impact de la pollution dans ces deux vallées, et deviendra une aide à la prospective territoriale en testant les incidences de différents scénarii d'aménagement (développement du feroutage, utilisation du gaz naturel, ...) sur la qualité de l'air.

Ce dispositif, mis en œuvre dans des conditions extrêmes des vallées de Chamonix et de la Maurienne, pourrait également être adapté, par la suite, à l'ensemble des zones de montagnes.

pour en
savoir plus
sur PO.V.A.

Didier Chapuis
L'Air de l'Ain et
des Pays de Savoie
Tél. : 04 79 69 05 43
air-aps@atmo-
rhonealpes.org

Le programme PO.V.A. est réalisé par



PO.V.A., réalisé dans le cadre du
programme PRIMEQUAL/PREDIT et
des Aides Thématiques Prioritaires
de la Région, est financé par :



Résumé

Plusieurs études sur la toxicité des particules dans l'air ambiant montrent que la phase polaire, qui contient entre autres des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques oxygénés et nitrés (OHAP et NHAP), est plus toxique que la fraction aromatique contenant les HAP classiques. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail était de caractériser chimiquement les NHAP et OHAP dans l'air ambiant de différents milieux (trafic, urbain, péri-urbain, rural et altitude). Les prélèvements ont été réalisés dans le cadre du programme de recherche POLLUTION des Vallées Alpines (POVA) au cours de l'hiver 2002-2003 et de l'été 2003 et dans la région de Marseille l'été 2004. Les deux phases, gazeuse et particulaire, ont été étudiées et une caractérisation des particules par tranche granulométrique a également été effectuée. Les résultats obtenus sur les OHAP et les NHAP ont permis d'alimenter la base de données très limitée sur ce type de composés et ce pour des atmosphères variées. Le développement d'une méthode d'analyse simultanée par GC/NICI-MS des NHAP et OHAP sur des matrices complexes, facile à mettre en œuvre et utilisable en routine, nous a permis de montrer que les niveaux de concentrations des OHAP dans l'air ambiant sont du même ordre de grandeur que ceux des HAP alors que les concentrations des NHAP sont de 1 à 2 ordres de grandeur inférieures. L'estimation du risque cancérigène à partir de facteurs d'équivalence toxique montre que le risque attribué aux NHAP peut atteindre 20% du risque total. L'étude de rapports spécifiques de NHAP a montré que sur les sites proches des sources de pollution, les NHAP ont une origine primaire forte alors que leur formation par réaction en phase gazeuse est évidente en été sur les sites ruraux éloignés des sources directes de pollution et qu'elle a lieu principalement de jour, initiée par OH. Il apparaît que les émissions des véhicules essence sont une source non négligeable de NHAP et de OHAP dans l'atmosphère. Le OHAP 9,10-anthraquinone présente une double origine (primaire diesel et formée par photochimie) sans pour autant pouvoir distinguer le lieu de la formation (sur le support du prélèvement ou dans l'atmosphère). La partition entre les deux phases des HAP, OHAP et NHAP, est extrêmement dépendante de la masse moléculaire du composé considéré et de la température. L'étude de cette partition semble pouvoir apporter des informations quant à l'origine primaire ou secondaire des dérivés des HAP. Enfin, les HAP, OHAP et NHAP sont essentiellement (>80%) associés à la fraction fine de l'aérosol ($D_p < 1,3 \mu\text{m}$) et ce quelque soit la saison considérée (hiver et été). Les caractéristiques chimiques des différentes classes de composés (polarité...) peuvent néanmoins jouer un rôle quant à leur distribution en taille.

Mots clés : *HAP, NHAP, OHAP, distribution en taille, partition gaz/particule, artefacts de prélèvement, pollution atmosphérique.*

Abstract

Several studies on the toxicity of the particles in the ambient air show that the polar phase, which contains the oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs and NPAHs), is more toxic than the aromatic fraction containing the PAH. In this context, the objective of this study was to chemically characterize the NPAHs and OPAHs in ambient air on various sites (traffic, urban, suburban, rural and altitude). Samplings were performed within the framework of the French research program POLLUTION des Vallées Alpines (POVA) during the winter 2002-2003 and the summer 2003 and in the area of Marseilles in summer 2004. Both, ambient air particulate and gas phases were sampled and particle size distribution was also studied. The results obtained on the OPAHs and the NPAHs contribute to increase the data base even still limited on these compounds. First, we developed a routine analytical method for the simultaneous quantitative determination of NPAHs and OPAHs in complex environmental matrices, using GC/NICI-MS. Results from the field campaigns show that, OPAH concentration levels were of the same order of magnitude as PAHs while NPAH concentrations were one to two orders of magnitude lower. Carcinogenic risk was estimated using toxic equivalent factors. NPAHs could contribute to 20% of the total risk. Study of source specific ratios clearly showed these compounds have a primary origin at the sites close to the sources of pollution whereas production of secondary NPAHs by gas phase reactions was prevalent at the rural sites far to the direct sources of pollution and initiated by OH (day-time reactions). The study of NPAH and OPAH sources suggested that gasoline engines were an important source of such compounds. The OPAH 9,10-anthraquinone presents a double origin: primary diesel emission and photochemical processes without to be able to discriminate when the formation occurred (before or during the sampling). The fraction of PAHs, OPAHs and NPAHs associated with the particle phase was strongly depending on their vapour pressure and the ambient temperature. Sources of these compounds take a part in their gas/particle partitioning which can bring information on their primary or secondary origin. Finally, during both, the winter and summer period, PAHs, OPAHs and NPAHs were mainly associated (>80%) with fine particles ($D_p < 1.3 \mu\text{m}$). The differences of chemical properties of the classes of compounds (polarity...) could account in their particle size distribution.

Keywords: *PAH, NPAH, OPAH, particle size distribution, gas/particle partitioning, sampling artefacts, atmospheric pollution*