



**HAL**  
open science

# Prélèvement simultané de nombreuses familles de molécules organiques sur des adsorbants à base de carbure de silicium (NMC@SiC®) : application à l'échantillonnage actif et passif dans l'air ambiant

Supansa Chimjarn

► **To cite this version:**

Supansa Chimjarn. Prélèvement simultané de nombreuses familles de molécules organiques sur des adsorbants à base de carbure de silicium (NMC@SiC®) : application à l'échantillonnage actif et passif dans l'air ambiant. Chimie analytique. Université de Strasbourg, 2021. Français. NNT : 2021STRAF026 . tel-03691035

**HAL Id: tel-03691035**

**<https://theses.hal.science/tel-03691035>**

Submitted on 8 Jun 2022

**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.

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES ED 222**

Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie,  
l'Environnement et la Santé (ICPEES) UMR 7515

**THÈSE** présentée par :

**Supansa CHIMJARN**

soutenue le : **26 Novembre 2021**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie analytique

**Prélèvement simultané de nombreuses familles de molécules organiques sur des adsorbants à base de carbure de silicium(NMC@SiC<sup>®</sup>). Application à l'échantillonnage actif et passif dans l'air ambiant.**

**THÈSE dirigée par :**

**M.MILLET Maurice**

Professeur, Université de Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**Mme BUDZINSKI Hélène**

DR-CNRS, Université de Bordeaux

**Mme DESAUZIERS Valérie**

Professeur, IMT Mines d'Alès

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**M. DELHOMME Olivier**

Maître de Conférences, Université de Lorraine

**Mme SABATIER Laurence**

Professeur, Université de Strasbourg

**M.FRANCOIS Yannis**

Maître de Conférences, Université de Strasbourg



## Remerciements

Je remercie tout d'abord M. Maurice Millet, mon directeur de thèse, d'avoir accepté de diriger ma thèse et de m'avoir offert l'opportunité de réaliser ce travail de recherche. Je le remercie pour ses conseils et sa disponibilité, pour son aide, et sa confiance. Merci de m'avoir donné les moyens de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions, et de m'avoir aidé à surmonter toutes les difficultés qui se sont présentées.

J'aimerais également remercier M. Olivier Delhomme, mon co-encadrant, pour ses conseils avisés, ses discussions intéressantes et ses présences même à distance. C'est rassurant de se savoir soutenu.

J'adresse ensuite mes sincères remerciements aux deux rapporteurs Mme Hélène Budzinski et Mme Valérie Desauziers d'avoir accepté de juger ce travail en y consacrant une partie de leur temps. Je remercie également Mme Laurence Sabatier et M. Yannis François pour leur participation à mon jury de thèse.

Merci également Benoît, de m'avoir appris à utiliser la machine SPE. C'était toujours plaisir de discuter ou de travailler avec toi.

Je remercie les équipes du Physico-chimie de l'atmosphère et mes collègues (Anaïs, Mathieu, Alexandre, Firas, Dani et Cheihk) pour leur soutien durant ces quatre années. Ce travail n'aurait pu être réalisé sans leur contribution.

Enfin, j'aimerais remercier ma famille, mes parents pour tous ce qu'ils m'ont appris, pour leur compréhension et pour m'avoir soutenue tous au long de mes études.

## Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>3</b>
<b>Liste des Figures</b>	<b>8</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>11</b>
<b>Liste des abréviations</b>	<b>12</b>
<b>Introduction</b>	<b>14</b>
<b>Références</b>	<b>16</b>
<b>Chapitre 1 : Composés organiques semi-volatiles (COSVs)</b>	<b>18</b>
<b>1. Polluants atmosphériques</b>	<b>18</b>
1.1. Généralité	18
1.2. Sources d'émissions de polluants atmosphériques	19
1.2.1. Sources naturelles	19
1.2.2. Sources anthropiques	19
1.3. Surveillance de la qualité de l'air en France	20
<b>2. Que sont les Organique semi-volatiles (COSVs) ?</b>	<b>20</b>
<b>3. Familles des COSVs étudiées</b>	<b>21</b>
3.1. Pesticides	21
3.1.1. Définition des pesticides	21
3.1.2. Pesticides organochlorés (OCPs)	22
3.1.3. Pesticides non organochlorés	23
3.1.4. Devenir des pesticides dans l'atmosphère	24
3.1.5. Effet sanitaire	25
3.2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)	26
3.2.1. Définition et propriétés physico-chimiques	26
3.2.2. Sources d'émissions des HAP dans l'atmosphère	27
3.2.3. Exposition et effet sanitaire	29
3.3. Polychlorobiphényles (PCBs)	30
3.3.1. Généralités et propriétés physico-chimiques	30
3.3.2. Sources et émissions des PCB dans l'atmosphère	32
3.3.3. Passage des PCBs dans l'atmosphère	33
3.3.4. Exposition et effets sanitaires	34
3.4. Phénol et ses analogues	35
3.4.1. Généralités	35
3.4.2. Devenir des Phénols dans l'atmosphère	36
3.4.3. Exposition aux Phénols	37

3.5.	Amines aromatiques _____	38
3.5.1.	Généralités _____	38
3.5.2.	Sources des amines aromatiques dans l'atmosphère _____	38
3.5.3.	Exposition et effets sanitaires _____	39
3.6.	Acides carboxyliques _____	39
3.6.1.	Généralités _____	39
3.6.2.	Applications des acides carboxyliques _____	40
3.6.3.	Acides carboxyliques dans l'atmosphère _____	41
<b>4.</b>	<b>Conclusion</b> _____	<b>42</b>
	<b>Références</b> _____	<b>42</b>
<b>Chapitre 2 : Méthodes de prélèvement des échantillons atmosphériques et mise en place de la campagne d'échantillonnage</b> _____		<b>50</b>
<b>1.</b>	<b>Prélèvements atmosphériques</b> _____	<b>50</b>
1.1.	Echantillonnage actif de l'air (AAS) _____	50
1.2.	Echantillonnage passif de l'air (PAS) _____	52
1.2.1.	Généralités _____	52
1.2.2.	Théorie de l'échantillonnage passif et détermination des débits d'échantillonnage _____	53
1.3.	Absorbant sélectionné _____	55
<b>2.</b>	<b>Mise en place d'une campagne d'échantillonnage</b> _____	<b>57</b>
2.1.	Prélèvement passif _____	57
2.1.1.	Sites de mesures pour le prélèvement passif _____	57
2.1.2.	Périodes et dispositifs de mesures _____	60
2.2.	Sites de mesures pour le prélèvement actif _____	60
<b>3.</b>	<b>Conclusion</b> _____	<b>62</b>
	<b>Références</b> _____	<b>62</b>
<b>Chapitre 3 : Préparation et analyse des échantillons</b> _____		<b>65</b>
<b>1.</b>	<b>Préparation des échantillons</b> _____	<b>65</b>
1.1.	Extraction : extraction accélérée par solvant (ASE) _____	66
1.2.	Pré-Concentration _____	68
1.2.1.	Extraction en phase solide (SPE) _____	68
1.2.2.	Micro extraction en phase solide (Solide Phase Micro extraction SPME) _____	69
1.3.	La dérivation _____	71
<b>2.</b>	<b>Optimisation de la préparation des échantillons</b> _____	<b>72</b>
2.1.	Extraction accélérée par le solvant _____	72
2.1.1.	Mise en place et nettoyage des adsorbants dans la cellule ASE _____	72
2.1.2.	Optimisation des paramètres ASE _____	73

2.2.	Optimisation de l'étape de dérivation	75
2.3.	Optimisation des paramètres SPE	79
<b>3.</b>	<b>Optimisation de la méthode d'analyse</b>	<b>83</b>
3.1.	Analyse des phénols dérivés par SPME-GC/MS	83
3.1.1.	Choix des ions détectés	83
3.1.2.	Gradient de température	86
3.1.3.	Optimisation de certains paramètres SPME pour les phénols dérivés	87
3.2.	Analyse des acides dérivés par GC/MS	91
3.3.	Analyse des amines par SPME-GC/MS	94
3.4.	Résumé pour les méthodes analyses	97
<b>4.</b>	<b>Validation de la méthode développée</b>	<b>98</b>
4.1.	Coubre d'étalonnage	99
4.2.	Limites de détections (LOD) et quantifications (LOQ)	100
4.3.	Répétabilité et le rendement total	102
<b>5.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>103</b>
	<b>Références</b>	<b>103</b>
	<b>Chapitre 4 : Application à l'échantillonnage passif dans l'air ambiant</b>	<b>109</b>
<b>1.</b>	<b>Détermination des débits d'échantillonnage passif</b>	<b>109</b>
1.1.	Méthodes pour déterminer les débits d'échantillonnage	109
1.1.1.	Comparaison entre échantillonnage passif et actif	109
1.1.2.	Utilisation des composés de dépuration (DCs)	110
1.2.	Débits d'échantillonnage obtenus pour chaque famille de composés	110
1.2.1.	Polluants Organique Persistances (POPs)	111
1.2.2.	Pesticides	113
1.2.3.	Phénols et Acides	114
1.2.4.	Conclusion sur les débits obtenus	115
1.2.5.	Conditions environnementales influençant les débits	115
1.2.6.	Discussion	116
<b>2.</b>	<b>Résultats</b>	<b>117</b>
2.1.	Polluant Organique Persistances (POPs)	117
2.1.1.	Analyse des HAPs	117
2.1.2.	Analyse des PCBs	122
2.1.3.	Analyse des OCPs	126
2.2.	Pesticides	132
2.2.1.	Analyse des pesticides dans l'air	132
2.2.2.	Variations spatiales des concentrations et identification de la source	142
2.2.3.	Evaluation des concentrations mensuelles des pesticides	144

2.3.	Composés polaires	146
2.3.1.	Phénols et ses analogues	146
2.2.4	Acides	153
2.4.	Effécacité de la mousse SiC-PAS par rapport SiC-AAS	158
<b>3.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>161</b>
	<b>Références</b>	<b>162</b>
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>169</b>
	<b>Annexes</b>	<b>172</b>

## Liste des Figures

### Chapitre 1

Figure 1.1 : Cycle des polluants dans l'atmosphère d'après Transalpair (2013)	19
Figure 1.2 : Exemple de structure chimique des pesticides organochlorés	23
Figure 1.3 : Exemple de structure chimique des pesticides non organochloré.	23
Figure 1.4 : Principaux processus impliqués dans les transferts des pesticides dans l'atmosphère (d'après Auberot et al, 2005)	24
Figure 1.5 : Structures moléculaires des principaux HAP	27
Figure 1.6 : Evolution des émissions dans l'air de HAP en France (Métropole) en tonnes depuis 1990 en fonction des secteurs d'activités (CITEPA, 2019)	29
Figure 1.7 : Structure chimique générale des polychlorobiphényles	30
Figure 1.8 : Répartition des émissions de PCB en France (Métropole) (CITEPA, 2019)	32
Figure 1.9 : Répartition des émissions de PCB par combustible en France (Métropole) (CITEPA, 2019)	33
Figure 1.10 : Contribution des différents aliments à l'exposition aux PCBs par voie alimentaire (Fattore et al., 2008)	34
Figure 1.11 : Structures moléculaires des principales amines aromatiques	38

### Chapitre 2

Figure 2.1 : Exemple de préleveur Partisol Plus <sup>®</sup> sur support (en haut à droite). Raccord préleveur/cartouche (en haut au milieu. Cartouche Chemcomb <sup>®</sup> (en haut à gauche) et Intérieur de la cartouche (en bas) (Bertrand and Pierre, 2015).	51
Figure 2.2 : Schéma d'un capteur passif de type PUF (à gauche) (Jaward et al., 2004) et schéma d'un capteur passif de type XAD-2 <sup>®</sup> (droite) (Wania et al., 2003)	52
Figure 2.3 : Cinétique de sorption d'un composé sur échantillonneur passif	54
Figure 2.4 : Mousse NMC@SiC <sup>®</sup> (à gauche) et grossissement de la surface (à droite)	56
Figure 2.5 : Occupation des sols sur les territoires des communes étudiés (source : annuaire-mairies.fr/ et CORINE Land Cover (CLC), en 2018.)	59
Figure 2.6 : Sites de prélèvements (droite) ; jardin botanique (site n°1), centre EPIDE (site n°2), Le CNRS de Cronenbourg (site n°3), Eckbolsheim (site n°4), Souffelweyersheim (site n°5), la Wantzenau (site n°6).	59
Figure 2.7 : Photo d'échantillonneurs passif (gauche) et photo de l'échantillonneur actif « Sven Leckel » (droite)	61
Figure 2.8 : Courbe présentant la période de prélèvement pour l'échantillonneur actif avec certaines conditions météorologiques	61

### Chapitre 3

Figure 3.1 : Description schématique du fonctionnement de l'ASE (source : <a href="https://www.bsip.res.in/admin/login/service%20management/saif_pdf">https://www.bsip.res.in/admin/login/service%20management/saif_pdf</a> )	67
Figure 3.2 : Processus d'extraction en phase solide (Humbert, 2010)	69
Figure 3.3 : Dispositif SPME commercial (Zhang et al., 1994).	70
Figure 3.4 : Diagramme schématique des procédures d'adsorption et de désorption en SPME (Source: Reproduit avec la permission de Supelco Bulletin, (1998), 923, 1–5. © Sigma-Aldrich Co.).	70
Figure 3.5 : Réaction de dérivation par le MtBSTFA	71
Figure 3.6 : Les différentes techniques de la dérivation (Lord and Pawliszyn, 2000)	72
Figure 3.7 : DIONEX <sup>®</sup> ASE 300 (gauche) et cellule d'extraction de 34 ml et mousse correspondante (droite)	72
Figure 3.8 : Nombre de composés en pourcentage avec un rendement d'extraction par ASE (avec l'ACN à 150°C-pendant 20min) en fonction de chaque famille de composés étudiés	73
Figure 3.9 : Nombre de composés en pourcentage en fonction du rendement d'extraction des composés par ASE avec les différentes durées d'extraction (pour 270 composés)	74
Figure 3.10 : Comparaisons des températures en ASE pour les HAPs	75
Figure 3.11 : Comparaisons des températures d'extraction par ASE pour certains pesticides	75
Figure 3.12 : Comparaison des rendements de dérivation dans l'ASE avec 400 uL d'agent dérivant et les rendements de dérivation après l'ASE	76
Figure 3.13 : Comparaison des résultats obtenus pour les acides carboxyliques pour un test de dérivation avant SPE ou après SPE	77
Figure 3.14 : Comparaison des ratios d'aire de signal entre la dérivation avant la SPE et après de la SPE	77
Figure 3.15 : Comparaison des résultats obtenus pour les acides dicarboxyliques pour un test de dérivation avant SPE ou après SPE	78

Figure 3.16 : Comparaison des temps de stockage des échantillons dans H <sub>2</sub> O pH3 avant l'analyse pour certains phénols	78
Figure 3.17 : Comparaisons des différents types de cartouche pour les phénols et les acides dicarboxyliques ; chlorophénols (en haut), bromo- et nitro phénols (au milieu) et les acides dicarboxyliques (en bas)	81
Figure 3.18 : Comparaison des cartouches C <sub>18</sub> et HLB pour les amines aromatiques	82
Figure 3.19 : Comparaison des taux d'extraction SPE des amines pour pH3 et pH9	82
Figure 3.20 : Représentation de groupements à analyser.	83
Figure 3.21 : Réaction de silylation de molécule avec MtBSTFA	84
Figure 3.22 : Spectre de masse du 2,3,4-TCP dérivé (MM : 310 g.mol <sup>-1</sup> )	85
Figure 3.23 : Spectre de masse du 4-Me-3-NP dérivé (MM : 267 g.mol <sup>-1</sup> )	85
Figure 3.24 : Gradient de température utilisée pour les phénols	87
Figure 3.25 : Comparaison de l'efficacité d'adsorption de 3 fibres : PDMS 100 µm, PA 85 µm, PDMS-DVB 65 µm, pour les phénols dérivés	89
Figure 3.26 : Effet du temps d'extraction des phénols pour 20, 30 et 40 min	90
Figure 3.27 : Spectre de masse de l'acide sébacique dérivé (MM : 430 g.mol <sup>-1</sup> )	91
Figure 3.28 : Gradient de température optimisé pour la séparation des acides	92
Figure 3.29 : Comparaison des modes d'injection des acides ; injection en liquide et en SPME	93
Figure 3.30 : Programme de température utilisé pour séparer les amines.	95
Figure 3.31 : Chromatogramme en courant ionique total (TIC) de mélange des 24 amines aromatiques ; les numéros correspondant des composés sont mentionnés dans le tableau 3.3	96
Figure 3.32 : Comparaison des différents types de fibres SPME pour l'extraction des amines aromatiques	97
Figure 3.33 : Procédure analytique utilisée lors du projet pour l'ensemble des échantillons collectés	98
Figure 3.34 : Exemple de courbes d'étalonnages pour certains composés	100
Figure 3.35 : Pourcentage de composés en fonction des intervalles de rendements totaux.	102

## Chapitre 4

Figure 4.1 : Débits SR <sub>SIC-PAS</sub> (m <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> ) avec les températures moyennes (gauche), avec les humidités moyennes (droite) et avec les vitesses moyennes du vent (en bas).	116
Figure 4.2 : Concentration annuelle (gauche) et contribution des HAP (droite).	119
Figure 4.3 : Rapports entre FLA/(FLA+PYR) vs IcdP/(IcdP+Bghi)	121
Figure 4.4 : Profils de la présence de concentrations en HAPs dans l'air en fonction des périodes de prélèvement 16/06/18 - 03/03/2020, avec la température correspondante.	122
Figure 4.5 : Concentrations annuelles (gauche) et distribution des PCBs (droite).	123
Figure 4.6 : Evaluation des cumuls des concentrations en PCBs pour les périodes différentes	126
Figure 4.7 : Concentration annuelle de Σ <sub>21</sub> OCPs	127
Figure 4.8 : Profils des concentrations moyennes saisonnières en 2019 des OCPs (haut à gauche), et comparaison des concentrations saisonnières pendant l'année 2018 et 2019 (encadré en haut à droite)	131
Figure 4.9 : Profils de concentrations saisonnières de DDTs (en haut) et de HCHs (en bas)	131
Figure 4.10 : Nombre de pesticides retrouvés dans l'air ambiant à Strasbourg et aux alentours	132
Figure 4.11 : Fréquence de détection en fonction de chaque composé sur tous les sites étudiés	135
Figure 4.12 : Distribution des concentrations en fongicides suivant trois classes de concentration pour chacun des sites de mesures (n = nombre de composés avec une DF>25%)	135
Figure 4.13 : Distribution des fréquences de détection (n = nombre de composés retrouvé dans ce site) (gauche) et distribution des concentrations en herbicides suivant trois classes pour chacun des sites de mesures (n = nombre de composés avec une DF >25%) (Droite)	139
Figure 4.14 : Distribution des fréquences de détection (n= nombre de composés retrouvé dans ce site)	140
Figure 4.15 : Profils des concentrations moyennes annuelles des fongicides, des herbicides et des insecticides sur les sites de mesure pour la période 19/06/2018-03/03/2020 sauf pour WAN avec la période 19/02/2019-03/03/2020	142
Figure 4.16 : Evaluation des cumuls mensuels des pesticides sur le période de 19/06/2018-03/03/2020	144
Figure 4.17 : Evaluation des cumuls mensuels des fongicides, des herbicides et des insecticides sur le période de 19/06/2018-03/03/2020	145
Figure 4.18 : Concentrations moyennes annuelles de phénols et ses analogues en fonction des sites mesurés	147
Figure 4.19 : Profil de concentration annuelle de (en haut) et de concentration moyenne saisonnière de Σphénols (en bas)	152
Figure 4.20 : Profils de concentration des monoacides et diacides pendant de septembre2018-décembre 2018 (grande histogramme) et de janvier 2019-février 2020 (encadré en haut à droite)	154
Figure 4.21 : Profils du cumul de concentration en acides pendant la période de prélèvement	157
Figure 4.22 : Concentrations atmosphériques moyennes annuelles en utilisant la mousse SiC comme PAS et AAS-LVS pour les HAPs, PCBs et OCPs	159

Figure 4.23 : Concentrations atmosphériques moyennes annuelles en utilisant la mousse SiC comme PAS et AAS-LVS pour les phénols et acides \_\_\_\_\_ 160

## Liste des tableaux

### Chapitre 2

Tableau 2.1 : Périodes d'échantillonnage pour chaque site étudié _____	60
--	----

### Chapitre 3

Tableau 3.1 : Ions caractéristiques choisis et temps de rétentions des phénols _____	86
Tableau 3.2 : Ion caractéristiques choisies et temps de rétentions des acides _____	92
Tableau 3.3 : Ions caractéristiques pour la quantification et l'identification, et temps de rétention des amines. _____	94
Tableau 3.4 : Conditions d'analyses pour chaque famille de composés _____	97
Tableau 3.5 : liste des étalons internes utilisés pour chaque famille _____	99
Tableau 3.6 : Limites de détection et de quantification pour les familles de composés étudiés _____	101

### Chapitre 4

Tableau 4.1 : Débits de PAS déterminés pour les HAPs en $\text{m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ _____	111
Tableau 4.2 : Débits de PAS déterminés pour les PCBs en $\text{m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ _____	112
Tableau 4.3 : Débits de PAS déterminés pour les OCPs en $\text{m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ _____	113
Tableau 4.4 : Débits de PAS déterminés pour les pesticides en $\text{m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ _____	113
Tableau 4.5 : Débits de PAS déterminés pour les phénols et les acides en $\text{m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ _____	114
Tableau 4.6 : Débits moyens obtenus dans ce travail et ceux obtenus dans la littérature en utilisant différents préleveurs ( $\text{m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ ) _____	115
Tableau 4.7 : Moyenne, minimum et maximum de concentration annuelle de HAP en $\text{ng m}^{-3}$ et DF (1) ____	118
Tableau 4.8 : Distribution du pourcentage de HAP par rapport à la masse totale dans les différentes sources	120
Tableau 4.9 : Rapport de la moyenne annuelle de certains HAPs avec les valeurs présentées dans la littérature _____	121
Tableau 4.10 : Moyenne, minimum et maximum de concentration annuelle de PCB en $\text{ng m}^{-3}$ et fréquence de détection (1) _____	124
Tableau 4.11 : Moyenne, minimum et maximum de concentration annuelle d'OCPs en $\text{ng m}^{-3}$ et DF (1) ____	129
Tableau 4.12. : Valeurs de rapport DDT/(DDE+DDT), de rapport $\alpha/\gamma$ -HCH et de rapport $\alpha/\beta$ -endosulfan ____	130
Tableau 4.13 : Moyenne, minimum et maximum des concentrations en fongicides en $\text{ng m}^{-3}$ et DF (1) ____	133
Tableau 4.14 : Moyenne, minimum et maximum des concentrations en herbicides en $\text{ng m}^{-3}$ et DF (1) ____	137
Tableau 4.15 : Moyenne, minimum et maximum des concentrations en insecticides en $\text{ng m}^{-3}$ et DF (1) ____	141
Tableau 4.16 : Moyenne, minimum et maximum des concentrations en phénol et ses analogues en $\text{ng m}^{-3}$ et DF (1) _____	149
Tableau 4.17 : Concentrations moyennes obtenues dans ce travail et celles obtenues dans la littérature ____	150
Tableau 4.18 : Ratio de concentration entre la période de froid et chaude pour chaque famille de phénols ____	153
Tableau 4.19 : Moyenne, minimum et maximum des concentrations en acides en $\text{ng m}^{-3}$ et DF (1) _____	155
Tableau 4.20 : Comparaison des concentrations d'acides (en $\text{ng m}^{-3}$ ) mesurée dans l'air dans ce travail et d'autres parties du monde. _____	157
Tableau 4.21 : Ratios entre la concentration obtenue pas le PAS et la concentration obtenue par l'AAS ____	160

## Liste des abréviations

ASE	Accelerated Solvent Extractio
ACN	Acetonitrile
AAS	Active air sampler
AFSSA	Agence Française de sécurité des produits alimentaires
ASPA	Association pour la surveillance et l'étude de la pollution atmosphérique en Alsace
ATD	Automated Thermal Desorption
CAR/PDMS	Carboxen/Polydimethylsiloxane
CIRC	Centre International de Recherche
$K_{oa}$	Octanol/air partition coefficient
$K_{oc}$	Organic carbon/water partition coefficient
$K_{ow}$	Octanol/water partition coefficient
COSV	Composé Organique Semi Volati
COV	Composé Organique Volatil
H	Henry's law
DF	Detection frequency
DC	Depuration compound
DCI	Dichloromethane
DI	Direct immersion
DVB/CAR/PDMS	Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane
EC	Energie de colision
EI	Electron Impact
EtAc	Ethyl Acetate
GC	Gas Chromatography
HS	Head-space
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HVS	high volume sampler
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HLB	Hydrophilic-lipophilic-balanced
IARC	International Agency for Research on Cancer
IARC	International Agency for Research on Cancer
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LOD	Limit of detection
LOQ	Limit of quantification
LC	Liquid Chromatography
LVS	Low volume sampler
MS/MSMS	Mass spectrometry / Tandem mass spectrometry
m/z	Masse sur nombre de charges
MeOH	Methanol
NMC	Nitrogen-doped Mesoporous Carbon
M $\beta$ STFA	N-méthyle-N-(t-butyl diméthylsilyl)trifluoroacétamide
OMS	Organisation mondiale de la santé
OCP	Organochlorine pesticide
PM	Particulate matter
PAS	Passive air sampler

PA	Polyacrylate
PCB	Polychlorobiphényle
PDMS	Polydimethylsiloxane
PDMS/DVB	Polydimethylsiloxane/divinylbenzene
PEG	Polyéthylène-glycol
PUF	Polyurethane foam
V <sub>p</sub>	Vapor pressure
SR	Sampling rate
SpF	Santé Publique France
SIM	Selected-ion monitoring chromatogram
SPMD	Semi-permeable membrane device
SiC	Silicium carbide
TSP	Total suspended particles
TEFs	Toxic equivalency factors
US EPA	United States Environmental Protection Agency
WHO	World Health Organization

## Introduction

L'air est un élément indispensable pour la vie et la qualité de l'air est le premier sujet de préoccupation environnemental des français. D'après le bilan de Santé Publique France (SpF), 48 000 morts prématurés par an sont causés par la pollution de l'air en France. Les effets des polluants de l'air sont donc avérés sur la santé et l'environnement, qui engendre des coûts économiques importants. Plusieurs polluants atmosphériques tels que les matières particulaires ( $PM_{10}$  ou  $PM_{2,5}$ ), les  $NO_x$ , le  $SO_2$ , les composés organiques volatiles (COVs), les composés organiques semi volatiles (COSVs) et les métaux lourds contribuent à la pollution de l'air. L'Organisation mondiale de la santé (OMS), a fixé des valeurs limites dans l'air pour certains polluants et elles sont reprises dans le droit européen. Au cours des 20 dernières années, une tendance à l'amélioration de la qualité de l'air en France est observée mais les valeurs limites fixées par les normes européennes sont dépassées dans plusieurs agglomérations. Pour les COSVs, malgré qu'ils soient considérés comme une classe importante de polluants chimiques, les études sont encore limitées par rapport aux COV et aux autres polluants ( $NO_x$ ,  $SO_2$ ...).

Cependant, ces composés semi volatiles ont récemment reçus une attention en raison de leurs occurrences et de leur présence dans les phases gazeuse et particulaire de l'air, et de leurs toxicités pouvant engendrer des effets néfastes dans les êtres vivants et l'environnement. Ces composés peuvent être émis dans l'air par des sources naturelles ou des sources anthropiques. En raison de leur volatilité et de leur stabilité, ils peuvent être transportés sur longues distances (Domínguez-Moruco et al., 2018). Ces polluants se répartissent en plusieurs familles chimiques. Dans cette étude, les Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), les polychlorobiphényles (PCBs), les pesticides organochlorés (OCPs), les pesticides non chlorés, les phénols et ses analogues, les amines aromatiques et les acides carboxyliques ont été étudiés.

Depuis une vingtaine année, des traces de ces composés organiques ont été mesurées de plus en plus fréquemment dans des échantillons d'air. Pour l'évaluation des traces de ces composés, un échantillonnage de l'air doit être mis en place. Deux types de méthodes d'échantillonnage pour les polluants organiques semi-volatiles dans l'atmosphère peuvent être utilisés : l'échantillonnage actif et l'échantillonnage passif. Ces deux échantillonneurs présentent certains avantages et inconvénients, d'où leur utilisation dans des cas de figures différents selon l'objectif de l'étude. La première méthode couramment utilisée est un échantillonneur dit « actif », qui est muni d'une pompe permettant d'aspirer une quantité connue d'air au travers d'un adsorbant (ex : mousse de polyuréthane (PUF) et résine XAD-2<sup>®</sup>) (Tuduri et al., 2012) pour les polluants en phase gazeuse. Les particules quant à elles sont retenues sur un filtre situé au-dessus de l'adsorbant. Grâce à la connaissance de la quantité d'air exacte traversé au niveau des pièges, il est possible de calculer précisément les concentrations en polluants dans l'air en séparant les concentrations en phases gazeuse et particulaire.

L'autre système alternatif appelé échantillonneur passif est un système de prélèvement qui ne contient qu'un adsorbant (en tube ou en galette) placé dans une protection à l'endroit où l'on veut faire la mesure. L'air diffuse librement à travers cet adsorbant et les polluants sont adsorbés par le milieu en raison des différences de potentiel chimiques (Górecki and Namieśnik, 2002). Les avantages de ce dispositif sont son coût relativement faible et sa facilité d'utilisation dans des endroits sans alimentation électrique et difficile d'accès. Les adsorbants utilisés en échantillonnage passif sont souvent la mousse de polyuréthane (PUF) et la résine XAD-2<sup>®</sup> (Namieśnik et al., 2005; Schummer et al., 2012). Ces matériaux permettent d'adsorber les polluants dans la phase gazeuse

mais également en phase particulaire qui ne peut être adsorbée que superficiellement. Récemment, un nouvel adsorbant a été développé, cet adsorbent se base sur du carbure de silicium (SiC) greffé avec une couche de carbone dopé à l'azote (NMC@SiC<sup>®</sup>) (Duong-Viet et al., 2016; Lévy et al., 2018; Pham-Huu et al., 2018). Ce type de matériau présente des propriétés importantes comme la grande surface spécifique mélangée avec une couche de greffage présentant des porosités qui augmentent les sites de densité pour l'adsorption de composés organiques dans la phase gazeuse et la phase particulaire (Ba et al., 2015; Duong-Viet et al., 2016).

Après le prélèvement, la quantification a été réalisée de plusieurs façons. Pour les échantillons d'air, les procédures utilisées correspondent principalement aux types de composés mesurés. Pour les HAPs, PCBs, OCPs et les pesticides, actuellement, il y a un couplage des méthodes d'extraction ASE, SPE et SPME suivie par une méthode d'analyse en GC-MS/MS et en LC-MS/MS adaptée de celle proposée par Levy et al (Levy et al., 2020; Lévy et al., 2018). Coupler ces trois techniques permet de préparer rapidement des échantillons en utilisant un minimum de solvants et en se passant d'étapes d'évaporation agressives.

Pour l'étude des phénols et de ses analogues dans l'atmosphère, les échantillons d'air étaient préparés au laboratoire par extraction au Soxhlet pendant 12 h. Ils ont ensuite été concentrés à l'aide d'un évaporateur rotatif, puis évaporés à sec avec un léger débit d'azote et dérivés avec un agent dérivatisation dans l'acétonitrile avant leur analyse en GC-MS (Morville et al., 2004). Cependant, bien que cette technique permette d'extraire les phénols, elle utilise beaucoup de solvants, plus de temps et l'évaporateur rotatif a conduit aussi à des pertes pour les composés les plus volatils. Donc, la méthode proposée dans cette étude, a repris celle préalablement développées pour les HAPs, PCBs et pesticides et elle se base donc sur le couplage de techniques d'extraction ASE, extraction en phase solide (SPE) avec LC-MS/MS et la SPME-GC/MS, afin de pouvoir quantifier la plus large gamme possible de composés organiques avec un seul échantillon. Dans ce travail, plusieurs composés polaires ont ainsi été rajoutés dans le protocole proposé.

Par conséquent, les objectifs de cette thèse sont repartis en 2 domaines :

- Développer une méthode d'analyse couplée entre trois techniques d'extractions ASE-SPE-SPME et la GC et LC/MSMS pour plusieurs familles de composés étudiés,
- Appliquer l'échantillonnage passif pour les campagnes de mesures sur différents sites présentant différentes topologies. Cette application a l'objectif d'étudier l'efficacité de la mousse NMC@SiC<sup>®</sup> pour retenir les différentes familles de composés et de surveiller les tendances de concentration de chaque site étudié et la variation temporelle de concentration des composés.

Dans une première partie, la présentation des différentes familles des composés organiques semi-volatiles (COSVs) étudiées dans le cadre de cette thèse, ainsi que leurs sources et leurs impacts sur l'environnement sera effectuée.

La deuxième partie présentera les méthodologies de prélèvements d'échantillons qui ont été mises au point et qui seront discutées. L'échantillonnage des COSVs fait appel à plusieurs méthodes et les deux principales techniques sont l'échantillonnage actif et passif, Ce sont, deux techniques complémentaires sont couramment utilisées pour évaluer les contaminants atmosphériques. En plus de la technique d'échantillonnage proprement dite, la mise en œuvre d'une campagne de mesure doit intégrer la localisation des sites de mesure et la période de mesure.

Afin de quantifier les niveaux de concentration des composés dans les échantillons, le chapitre 3 est consacré au protocole expérimental d'extraction et d'analyse mis en oeuvre. Ce protocole est dérivé d'une précédente méthode développée au laboratoire (Levy et al., 2020). Il a été optimisé, afin de quantifier plus de familles de composés que l'étude précédente dans un seul échantillon atmosphérique.

Le chapitre 4 est concentré à l'exploitation des résultats obtenus lors des échantillonnages passifs effectués entre 2018 et 2020 [Chapitre 2]. Il débutera par une étude sur les débits d'échantillonnage passif pour chaque famille de composés étudiés. Avec les valeurs des débits obtenus, les concentrations obtenues avec les échantillonneurs passifs pour chaque site seront converties en  $\text{ng m}^{-3}$ . Ensuite, les résultats seront comparés pour chaque famille des composés et pour chaque site étudié.

## Références

- Ba, H., Liu, Y., Truong-Phuoc, L., Duong-Viet, C., Mu, X., Doh, W.H., Tran-Thanh, T., Baaziz, W., Nguyen-Dinh, L., Nhut, J.-M., Janowska, I., Begin, D., Zafeiratos, S., Granger, P., Tuci, G., Giambastiani, G., Banhart, F., Ledoux, M.J., Pham-Huu, C., 2015. A highly N-doped carbon phase “dressing” of macroscopic supports for catalytic applications. *Chem. Commun.* 51, 14393–14396. <https://doi.org/10.1039/C5CC05259A>
- Domínguez-Morueco, N., Carvalho, M., Sierra, J., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., Ratola, N., Nadal, M., 2018. Multi-component determination of atmospheric semi-volatile organic compounds in soils and vegetation from Tarragona County, Catalonia, Spain. *Science of The Total Environment* 631–632, 1138–1152. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.074>
- Duong-Viet, C., Ba, H., El-Berrichi, Z., Nhut, J.-M., Ledoux, M.J., Liu, Y., Pham-Huu, C., 2016. Silicon carbide foam as a porous support platform for catalytic applications. *New J. Chem.* 40, 4285–4299. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02847G>
- Górecki, T., Namieśnik, J., 2002. Passive sampling. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21, 276–291. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00407-7](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00407-7)
- Levy, M., Al-Alam, J., Delhomme, O., Millet, M., 2020. An integrated extraction method coupling pressurized solvent extraction, solid phase extraction and solid-phase micro extraction for the quantification of selected organic pollutants in air by gas and liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Microchemical Journal* 157, 104889. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104889>
- Lévy, M., Al-Alam, J., Ridacker, C., Massemin, S., Millet, M., 2018. Use of XAD®-2 passive air samplers for monitoring environmental trends of PAHs, PCBs and pesticides in three different sites in Strasbourg and its vicinity (east of France). *Atmospheric Environment* 195, 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.09.052>
- Morville, S., Scheyer, A., Mirabel, P., Millet, M., 2004. A multiresidue method for the analysis of phenols and nitrophenols in the atmosphere. *J Environ Monit* 6, 963–966. <https://doi.org/10.1039/b408756a>
- Namieśnik, J., Zabiegała, B., Kot-Wasik, A., Partyka, M., Wasik, A., 2005. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Anal Bioanal Chem* 381, 279–301. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2830-8>
- Pham-Huu, C., Giambastiani, G., Liu, Y., BA, H., NGUYEN-DINH, L., Nhut, J.-M., DUONG-VIET, C., 2018. Method for preparing highly nitrogen-doped mesoporous carbon composites. *US20180008968A1*.
- Schummer, C., Tuduri, L., Briand, O., Appenzeller, B.M., Millet, M., 2012. Application of XAD-2 resin-based passive samplers and SPME-GC-MS/MS analysis for the monitoring of spatial and temporal

variations of atmospheric pesticides in Luxembourg. *Environ Pollut* 170, 88–94.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.05.025>

Tuduri, L., Millet, M., Briand, O., Montury, M., 2012. Passive air sampling of semi-volatile organic compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 31, 38–49.  
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.08.007>

# Chapitre 1 : Composés organiques semi-volatiles (COSVs)

## 1. Polluants atmosphériques

### 1.1. Généralité

La pollution de l'air est définie comme une altération de la qualité de l'air qui peut être caractérisée par des mesures de polluant chimiques, biologiques, ou physiques. Les polluants de l'air peuvent être distingués communément en deux catégories :

- Les polluants primaires qui sont émis directement dans l'air par des sources de polluants tels que le NO, le SO<sub>2</sub>, les matières particulaires, les métaux lourds, les COVs, les HAPs, les pesticides...
- Les polluants secondaires qui se forment par transformation physico-chimiques des polluants primaires dans l'atmosphère sous l'effet de conditions météorologiques comme le NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>...

La figure 1.1 montre le cycle des polluants dans l'atmosphère. Cela débute par une émission vers l'atmosphère de composés provenant de sources naturelles (éruptions volcaniques, brumes de sable, incendies de forêts, etc), ou anthropiques (industries, transports, agriculture, chauffage résidentiel et déchets). Une fois, les polluants émis dans l'air, ils peuvent être transportés jusqu'à des milliers de kilomètres des sources d'émission sous certains effets des masses d'air et être redéposés. Le processus de déposition se divise en deux types : les dépôts secs et les dépôts humides. Le dépôt sec est le processus non associé à l'eau, qui dépend du niveau de turbulence atmosphérique et des conditions météorologiques (température, vent, etc.), des propriétés du composé (solubilité, réactivité, taille, etc.) et des plantes (Seinfeld et Pandis, 2016). Pour le dépôt humide, le processus résulte du transfert de polluants en phase aqueuse et peut se classer en deux catégories : les retombées occultes comme des brouillards, le givres etc. Ce type de processus minoritaire nécessite une humidité élevée pour permettre la condensation de l'eau sur une surface solide (particules). Les autres types principaux sont les précipitations solides et liquides (neige/pluie).

Les conditions météorologiques sont un facteur important dans le devenir des polluants dans l'atmosphère. Par exemple, le vent permet de disperser les polluants. Par contre, un temps calme avec peu de vent permet de favoriser une accumulation de polluant. La pluie permet de lessiver les polluants de l'air, mais permet de transférer les polluants vers les sols et les eaux (ex. les pluies acides). La température, qu'elle soit haute ou basse, agit sur la formation et la diffusion des polluants, comme les particules. Enfin, le soleil permet de transformer certains polluants primaires par l'action du rayonnement (Ji et al., 2016). On peut donc dire que les émissions de polluants atmosphériques varient selon la période de l'année et les activités liées à cette période.

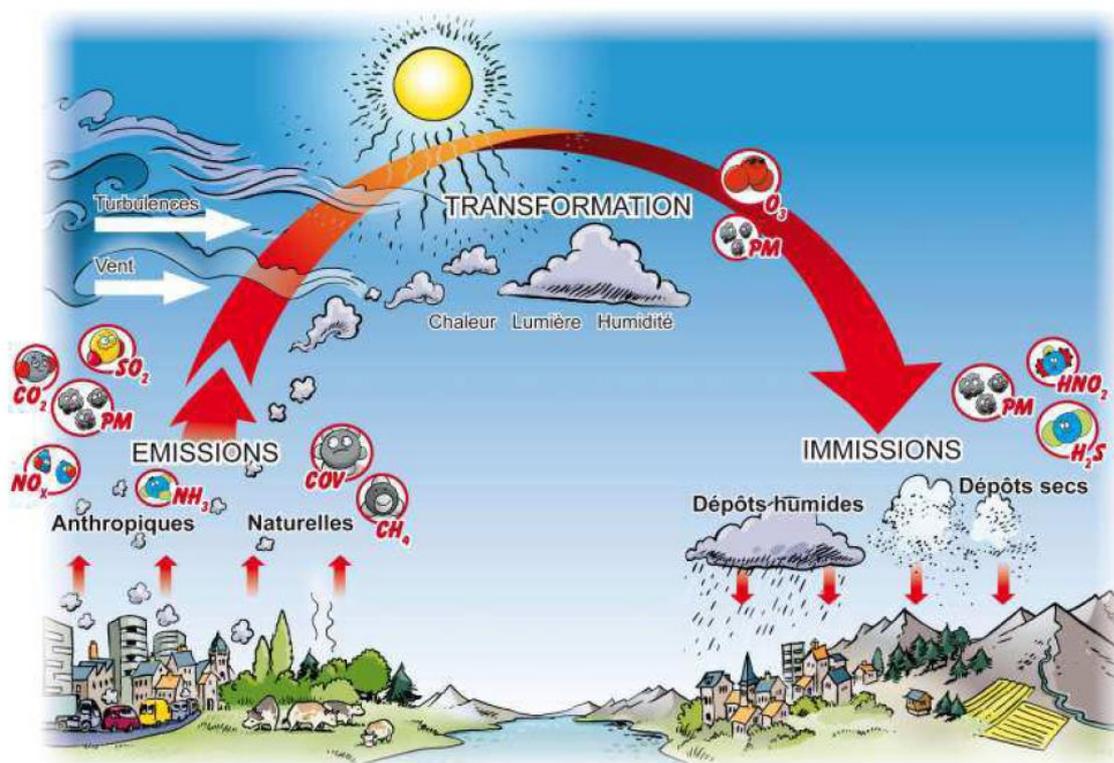


Figure 1.1 : Cycle des polluants dans l'atmosphère d'après Transalpair (2013)

## 1.2. Sources d'émissions de polluants atmosphériques

### 1.2.1. Sources naturelles

La catégorie des sources naturelles regroupe, les émissions des sources non anthropiques. Par exemple, les plantes peuvent générer des pollens permettant d'augmenter la charge en particules (PM), émettre des composés organiques volatiles non méthaniques (COVNM) tels que les terpènes et les acides carboxyliques (Holzke et al., 2006). Des animaux comme les ruminants peuvent également générer du méthane et des composés produits par fermentation tels que des alcools et des acides organiques (Ngwabie, 2007). Les émissions des sources biotiques (agriculture et forêts gérées ou non) résultent de l'utilisation des terres et de la forêt. Ce secteur prend en compte les flux de carbone dus à l'évolution des stocks de carbone dans les terres sans changement (gestion forestière, sols agricoles...) et aux changements d'affectation des terres (boisement, artificialisation, retournement de prairie...). Les incendies de forêt, feux de brousse ou encore le volcanisme et l'érosion éolienne (Le Roux et al., 2008) peuvent également être à l'origine d'émissions atmosphériques de polluants non anthropiques.

### 1.2.2. Sources anthropiques

La source anthropique est actuellement la source principale de polluants dans l'air. Selon le CITEPA (2019), les activités humaines peuvent être divisées en 6 secteurs pour les émissions de polluants :

- La production d'énergie qui prend en compte les émissions dues à l'extraction, la transformation et la distribution de l'énergie tels que la production d'électricité, le chauffage urbain,

le raffinage du pétrole, l'extraction des combustibles solides, celle des combustibles liquides, celle des combustibles gazeux,...

- Les transports qui intègre, d'une part, les sources routières et les sources non routières (aérien, fluvial dont la plaisance, maritime dont pêche et le secteur ferroviaire). Les émissions sont liées d'une part à la combustion des combustibles mais aussi à l'évaporation de l'essence et aux abrasions (freins, pneus, routes, caténares, etc.). Les combustions des transports peuvent générer des HAPs, des PM, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, des métaux lourds, etc.

- Le résidentiel-tertiaire, regroupe, pour le résidentiel, les émissions liées aux activités domestiques dans les bâtiments d'habitation : combustion des appareils de chauffage, feux ouverts, réfrigération et air conditionné, consommation de tabac, traitement des eaux usées, etc. Pour le tertiaire, il inclut les émissions liées aux activités et commerces, bâtiments des entreprises, institutions et services publics.

- L'agriculture prend en compte les émissions liées aux élevages et aux cultures. Ce secteur émet des pesticides, des composés azotés (NH<sub>3</sub>, nitrates)...

- Les déchets regroupent les activités relatives au traitement des déchets solides, au traitement et au rejet des eaux usées domestiques et industrielles.

- L'industrie manufacturière et la construction inclut les sources de combustion (les chaudières et les fours de l'industrie manufacturière), et les sources de décarbonatation et enfin les usages non énergétiques.

### 1.3. Surveillance de la qualité de l'air en France

En France, la surveillance de la qualité de l'air est obligatoire depuis 1996. Le ministère de la Transition écologique et solidaire définit les réglementations relatives aux polluants atmosphériques et met en œuvre cette surveillance, conformément aux dispositions européenne. Deux directives définissent des valeurs seuils à atteindre pour différentes familles de polluants : celle de 2004 (2004/107/EC) et celle de 2008 (2008/50/EC). Les polluants ciblés dans les deux directives sont le SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub>, benzène, CO, 5 métaux lourds (Pb, As, Cd, Ni et Hg ; entre 6 et 20 ng m<sup>-3</sup>), Certains HAPs et le B[a]P (1 ng m<sup>-3</sup>) et 7 PCB (3 ng m<sup>-3</sup>). Cependant, la plupart de COSVs ne sont pas surveillés et réglementés par ces lois.

## 2. Que sont les Organique semi-volatiles (COSVs) ?

Les COSVs sont un sous-groupe de la famille des composés organiques volatils (COVs) qui, dans les conditions normales de température et de pression, ne sont pas volatils mais qui le deviennent dans certaines situations comme une augmentation de la température (ensoleillement par exemple) ou une diminution de la pression (Lebedev et al., 2018). Une définition plus précise des COSVs est donnée par la Norme NF ISO 16000-6, comme étant des composés organiques dont le point d'ébullition se situe entre 240 et 260°C et 380 et 400°C. Par ailleurs, certains chimistes définissent les COSVs selon leurs pression de vapeur saturante qui sont comprises entre 10<sup>-14</sup> et 10<sup>-4</sup> atm (10<sup>-9</sup> à 10 Pa) (Clausen et Wolkoff, 1997; Weschler et Nazaroff, 2008).

Selon leurs caractéristiques physico-chimique, les COSVs peuvent être retrouvés à la fois dans la phase gazeuse et dans la phase particulaire de l'atmosphère. De ce fait, les voies d'exposition aux COSVs sont multiples; respiratoire (inhalation), cutanée et orale (ingestion). On peut donc inhaler des COSVs contenus à la fois dans la phase gazeuse et dans les particules très fines ( $\leq 0.5 \mu\text{m}$ ) en

suspension dans l'air, les absorber suite à leur adsorption sur la peau (gaz et poussières) ou les ingérer pendant la consommation d'aliments (Roberts et al., 2009).

Les COSVs regroupent un grand nombre de substances produites industriellement tels que les pesticides, les polychlorobiphényles (PCBs), les polybromodiphényléthers (PBDEs), mais également des substances issues de processus de combustion comme les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAPs). De nombreux COSVs sont préoccupant pour l'environnement et la santé humaine en raison de leur présence dans l'air ambiant mais aussi dans l'air intérieur. Les effets sur la santé d'un COSV spécifique dépendent de sa nature chimique et du degré d'exposition. Généralement, les COSVs sont émis de manière diffuse par leurs sources et ils s'adsorbent facilement sur les surfaces. En fonction de leur persistance, ils peuvent rester ainsi pendant de longues périodes même une fois que leurs sources d'origines soient éliminées. A cause de cette persistance et de cette toxicité, certains COSVs sont considérés comme des polluants organiques persistants (POPs) (Guéguen et al., 2012).

Les POPs sont des composés organiques qui résistent à la dégradation biologique, chimique et photolytique dans l'environnement. Les composés définis comme des POPs répondent à certaines propriétés : persistance dans le temps et dans l'environnement, toxicité sur la santé humaine et l'environnement, bioaccumulation dans les tissus vivants, augmentation des concentrations tout au long de la chaîne alimentaire (bioamplification), et transport longue distance. Les POPs sont répartis en de nombreuses familles de composés tels que les pesticides organochlorés, les PCBs, les PBDEs, et les HAPs. La convention de Stockholm, entrée en vigueur le 17 mai 2004, a notamment pour mission de réduire la pollution de l'environnement par les POPs en interdisant ou limitant strictement la production et l'utilisation de 12 produits, dans le but de protéger l'environnement et la santé de la population.

L'atmosphère jouant un rôle très important dans la dispersion des COSVs et à la vue de la problématique engendrée par la présence de ces composés, y compris des POPs dans l'environnement, il est primordial d'étudier la contamination de l'atmosphère par ces COSVs. Ainsi, les informations fournies par les études sur la contamination des COSVs dans l'air intérieur et extérieur pourront aider à limiter leur propagation et par conséquent réduire leur impact sur l'environnement et la santé.

### 3. Familles des COSVs étudiés

#### 3.1. Pesticides

##### 3.1.1. Définition des pesticides

Le terme pesticide regroupe l'ensemble des substances chimiques naturelles ou de synthèse destinées à détruire, repousser ou contrôler différents types de nuisibles (insectes, végétaux, champignons) que ce soit en agriculture, on parle alors de *produits phytosanitaires*, ou pour la lutte contre des nuisibles en zone non agricole, on parle alors de *biocides*, ou encore en médecine vétérinaire, on parle alors de *médicaments vétérinaires*.

Les pesticides sous forme de préparations commerciales sont constitués d'une ou plusieurs substances actives et ils peuvent être classés selon différents critères. La classification la plus simple consiste à les répertorier selon le nuisible qui doit être éliminé ; les herbicides, les insecticides, les

fongicides et les autres organismes (molluscicides, rodenticides...). Au niveau chimique, ils peuvent être classés en composés inorganiques, organométalliques ou organiques. Les pesticides constituant les composés organiques sont également catégorisés en plusieurs familles en fonction des groupements chimiques qui les constituent tels que les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates et les pyréthroïdes (Kaur et al., 2019). Dans ce travail, nous les avons regroupés en deux familles distinctes : les pesticides organochlorés (OCPs) et les pesticides non organochlorés.

### *3.1.2. Pesticides organochlorés (OCPs)*

Les OCPs contiennent principalement du carbone, de l'hydrogène et des atomes de chlore. Ils sont obtenus par la réaction entre le chlore et différents hydrocarbures insaturés (Figure 1.2). Ils ont été très largement utilisés entre les années 1940 et 1980 contre les moustiques comme insecticides. Les OCPs les plus connus sont les diphényles aromatiques, les hexachlorocyclohexanes, les cyclodiènes et les polychloroterpènes.

- Les diphényles aromatiques : les plus anciens comprennent le DDT, le DDD, le dicofol, et le méthoxychlore. Le DDT est le plus connu des organochlorés, il est efficace en tant qu'insecticide dans le contrôle des vecteurs de la malaria ou de la fièvre jaune par exemple,
- Les hexachlorocyclohexanes : l'isomère de cette famille le plus abondant et le seul actif est le gamma-hexachlorocyclohexane connu sous le nom commercial de « Lindane ». C'est un insecticide neurotoxique dont les effets sont foudroyants,
- Les cyclodiènes : les plus connus et répandus sont le chlordane, l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore ou l'endosulfan. Grâce à leur persistance, ces produits ont été utilisés dans les sols comme termiticides, à des quantités assez élevées de manière à pouvoir assurer une protection contre ces insectes pendant près d'une cinquantaine d'années,
- Les polychloroterpènes, dont le toxaphène est le plus connu, sont des insecticides dont le mode d'action est proche de celui des cyclodiènes.

Le groupe des OCPs du fait de leurs propriétés physico-chimiques sont considérés comme des polluants organiques persistants (POPs). Les OCPs, molécules apolaires, sont très solubles dans les solvants organiques et lipophiles. Ils sont très stables à la lumière et aux acides, comme le lindane comportant 6 atomes de chlore. La liaison carbone-chlore est très stable et résiste à l'hydrolyse. Le lindane résiste, de ce fait, à la dégradation biologique et photolytique. Ainsi, ces OCPs peuvent s'accumuler dans les organismes vivants (bioaccumulation) via un transfert dans les chaînes trophiques par voie alimentaire. De plus, la stabilité des OCPs implique des potentialités de transport à longues distances et une forte persistance dans tous les milieux. Ils sont tous omniprésents dans l'air, l'eau et les organismes animaux.

En fonction des conditions météorologique, ces composés peuvent se volatiliser dans des régions chaudes et se recondenser et se déposer dans des régions plus froides (Chan and Perkins, 1989; Eisenreich et al., 1981). Selon la convention de Stockholm, les OCPs font partie de la liste des POPs à éliminer. Depuis 2001, 14 OCPs sont interdits d'utilisation en France, et ne peuvent plus être ni fabriqués ni vendus (US EPA, 2015).

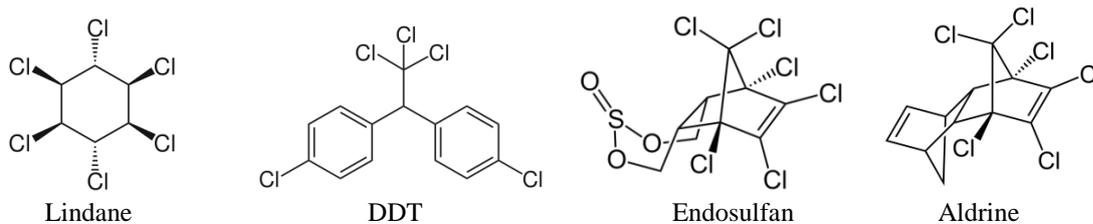


Figure 1.2 : Exemple de structure chimique des pesticides organochlorés

### 3.1.3. Pesticides non organochlorés

Cette nomenclature ne signifie pas forcément qu'il n'y ait pas d'atomes de chlore dans la molécule. Elle sert juste à distinguer les autres pesticides des organochlorés interdits d'utilisation.

Le premier groupe chimique est constitué des **organophosphorés** qui sont une des plus grandes familles utilisées en milieu agricole comme insecticides. Ce sont des esters de l'acide phosphorique obtenu par la réaction de divers alcools avec l'acide orthophosphorique ou triphosphorique. Le nom des substances actives organophosphorées est souvent identifiable par leur terminaison en « phos » ou en « thion » (Figure 1.3). La seconde famille est constituée par les **carbamates** qui sont des dérivés de l'acide carbamique portant d'une fonction R-HN-(C=O) O-R' tels que le carbaryl, le carbofuran, ou encore le fénoxycarbe. Puis viennent les **pyréthrinoïdes de synthèse** (deltaméthrine) qui sont des dérivés synthétiques de la pyrèthrine présente dans la fleur de pyrèthre. Ce sont des insecticides particulièrement efficaces, dont l'usage est largement répandu. Ensuite viennent, les **urées** ayant pour formule générale :  $\text{NR}_2\text{-CO-NR}_2$ . Ils sont utilisés spécifiquement comme les herbicides. Plusieurs pesticides appartiennent à cette famille chimique comme le chlorotoluron, le diuron ou l'isoproturon. Il existe de nombreuses autres familles chimiques de pesticides non organochlorés comme les triazines (atrazine), les acétamides N-COCH<sub>2</sub>Cl (alachlore, metolachlore), les aryloxyacides (MCPA), les benzimidazoles (carbendazime), les toluidines (trifuraline), les carboxymides (diflufénicanil), les hydroxybenzonnitriles (bromoxynil). Compte tenu du fait que de nombreuses formulations commerciales contiennent plusieurs molécules appartenant à des familles chimiques différentes, la classification chimique est difficilement utilisable (Errami, 2012).

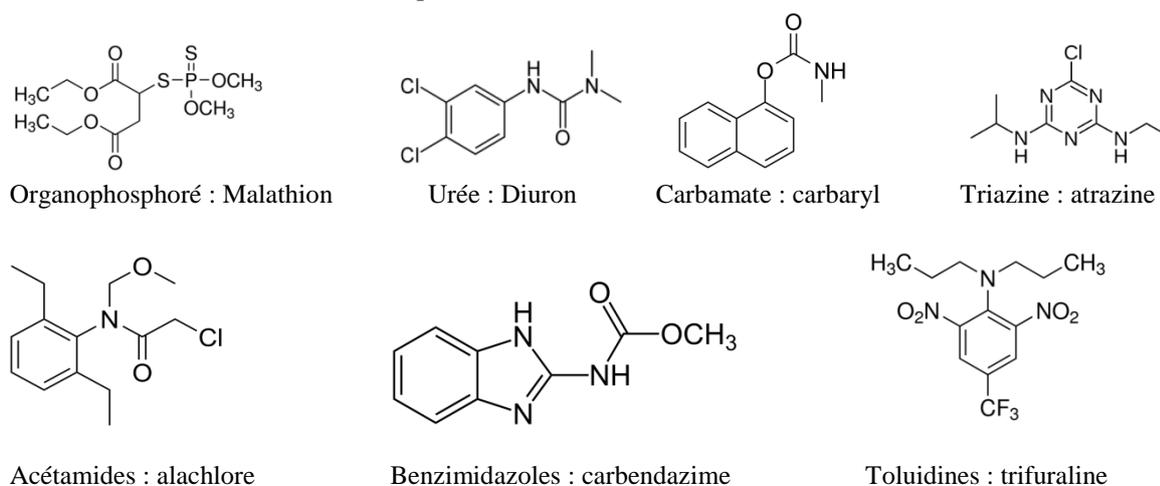


Figure 1.3 : Exemple de structure chimique des pesticides non organochlorés.

### 3.1.4. Devenir des pesticides dans l'atmosphère

Les pesticides peuvent se trouver à différents niveaux de concentration dans l'atmosphère. Cette différence dépend de nombreux paramètres comme la période de l'année (Lichiheb et al., 2015) ou la localisation géographique (distance de la source vers le milieu urbain par exemple). Ces paramètres nécessitent de connaître les sources d'émissions et les paramètres qui jouent sur les processus de transfert. Même si les pesticides peuvent être utilisés en usage domestique, leur usage en agriculture reste la principale source à l'origine de la contamination de l'atmosphère (Aubertot et al., 2007). L'application des pesticides sur un champ en culture peut se faire de plusieurs façons et la méthode d'application la plus courante est une pulvérisation de liquide sur la plante et/ou le sol mais ils peuvent être directement incorporés dans le sol sous forme de granulés ou en traitement des semences. La figure 1.4 présente la dispersion des pesticides dans l'environnement. Les pesticides peuvent être émis dans l'atmosphère par trois mécanismes différents possibles : la dérive des gouttelettes pulvérisées lors de l'application (pertes directes dans l'air), une volatilisation ou une érosion éolienne en post-application (Scheyer, 2004). Les pertes de matières actives en direction des différents compartiments de l'environnement varient en fonction du type de pesticide, des conditions météorologiques (vent, température, humidité...), de la technique d'application, et de l'état de développement des cultures.

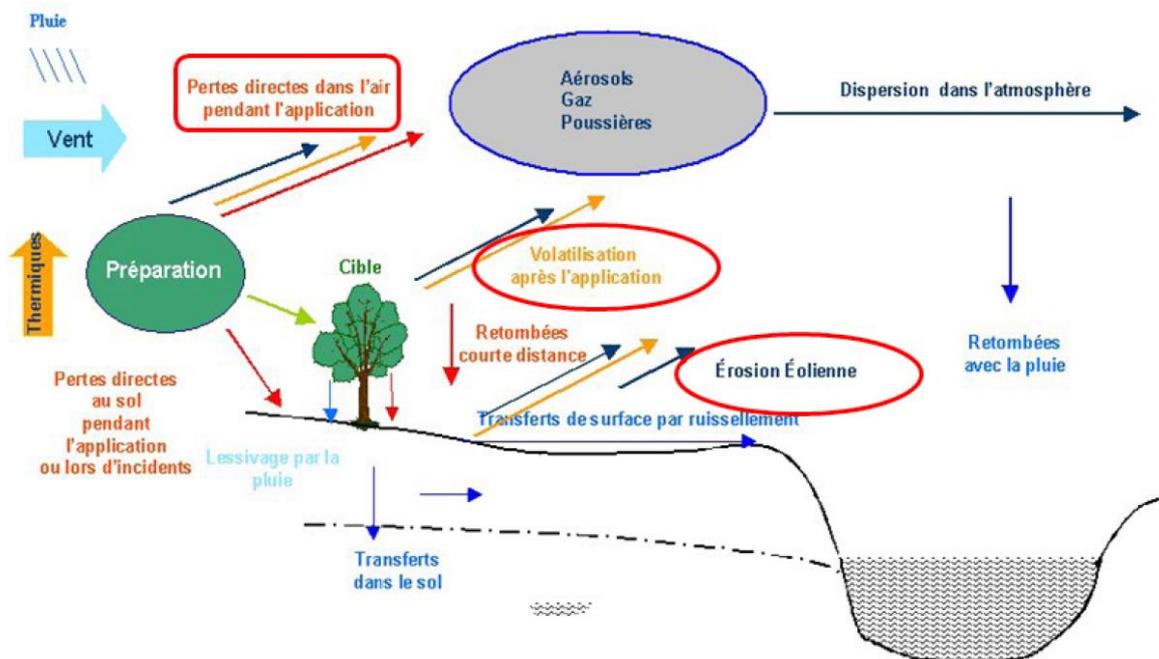


Figure 1.4 : Principaux processus impliqués dans les transferts des pesticides dans l'atmosphère (d'après Aubertot et al, 2007)

Lors de l'application, une partie des gouttelettes pulvérisées vont atteindre les plantes ou le sol, le reste sera disséminé par dérive liée au vent. La distance de cette dissémination sera fonction de nombreux paramètres incluant la technique d'application, le vent, et les propriétés physico-chimiques des molécules appliquées. Une fois déposés sur les feuilles et le sol, les substances actives peuvent se volatiliser, ruisseler ou être lessivées et atteindre les eaux de surface ou les eaux souterraines. En effet, la volatilisation en post-application est un processus majeur d'émission des pesticides dans l'air. Une fois dans l'atmosphère, les pesticides vont se répartir entre les phases gazeuse, particulaire et liquide de l'atmosphère et être transportées sur des distances plus ou moins

longues, en fonction de leur résistance à la dégradation, et être déposées sous forme sèches ou humide (pluies, brouillards). Ces phénomènes sont grandement influencés par la structure chimique des molécules qui leur confère des propriétés physico-chimiques très différentes (pression de vapeur ( $V_p$ ), constante de Henry (H),...). La constante de H ( $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est calculée par le ratio entre la pression de vapeur (Pa) et la solubilité dans l'eau (en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) à la même température, elle est donc un indicateur plus adapté pour la volatilisation que la pression de vapeur. La valeur H permet donc d'évaluer la tendance d'une molécule à se volatiliser ou à passer de son état dissous dans l'eau à son état gazeux (Calvet et al., 2005). Les substances actives ayant une constante de H élevée sont plus volatiles et peuvent rester dans l'air plus longtemps tandis que les composés dont la constante H est faible sont moins volatils et ont tendance à être plus facilement déposés par la pluie (Sanusi, 1999). De plus, les autres propriétés comme le coefficient de partage octanol/eau ( $K_{ow}$ ) permettant d'évaluer le potentiel d'accumulation des pesticides dans les tissus d'organismes riches en lipides et le coefficient de partage carbone organique/eau ( $K_{oc}$ ) indique la capacité d'un composé à être facilement adsorbé sur la matière organique.

### *3.1.5. Effet sanitaire*

Les pesticides produits dans le but de détruire les ravageurs visés, présentent par cette conception, un potentiel toxique. Les substances actives ont un effet sur un ravageur ciblé, mais leur mode d'action peut affecter aussi d'autres individus non cibles. Par exemple, les insecticides de la famille des carbamates ont une action sur le système nerveux des insectes en inhibant une enzyme intervenant dans le processus de la neurotransmission. Ce processus existe aussi chez les mammifères et l'homme qui sont des organismes non-cibles. Ainsi, lors d'une exposition à ces substances, le fonctionnement du système nerveux des organismes non cibles peut être perturbé.

L'effet néfaste des pesticides sur les humains va dépendre de leur degré d'exposition, de leur catégorie socio-professionnelle et de leur lieu de résidence. En effet, l'exposition aux pesticides peut s'exprimer de manière primaire ou secondaire. L'exposition primaire est liée à une manipulation des substances actives lors de la préparation et de l'application. Elle, inclut les agriculteurs et les professionnels du monde agricole, et dans une moindre mesure les particuliers (jardiniers). Pour l'exposition secondaire, c'est la population générale qui est concernée via des résidus de pesticides présents dans l'alimentation et l'environnement (air, eau, sol). Les individus qui résident ou travaillent à proximité de zones où les pesticides sont appliqués verront leur exposition augmentée par rapport à la population via le contact par inhalation et par voie cutanée (Bouvier et al., 2006; Valcke et al., 2006). Les aliments peuvent être contaminés directement lors de la pulvérisation ou indirectement par certains animaux via le lait et/ou la viande (Kailasa et al., 2013). Le choix d'une consommation issue de l'agriculture biologique permet de diminuer l'exposition aux pesticides par la voie alimentaire, étant donné que les personnes consommant ce type d'aliments sont moins exposées que les autres (Lu et al., 2006).

La toxicité des pesticides peut induire des effets aigus ou chroniques. La toxicité aiguë est une exposition importante et unique aux pesticides qui entraîne rapidement des effets néfastes ; brûlures au niveau de la peau et des yeux, troubles digestifs et respiratoires et, plus fréquemment des effets neurotoxiques. Les délais d'apparition de ce dernier effet dépend de la voie d'exposition, de la toxicité intrinsèque des produits, de la dose reçue et de la sensibilité de la personne (Prouvost et Declercq, 2005).

En revanche, la toxicité chronique se traduit par des effets à long terme et elle correspond à une fréquence d'exposition à de faibles doses sur des durées longues. Un préalable indispensable pour comprendre et caractériser le risque chronique nécessite de connaître le type d'exposition et son intensité. En fait, les effets des pesticides sur la santé pour ce type d'exposition sont complexes à quantifier précisément et ils sont catégorisés en fonction des pathologies. Une catégorie très connue est l'effet carcinogène et l'IARC (International Agency for Research on Cancer) répertorie plusieurs pesticides dans les groupes 2A « probablement cancérigène pour l'homme » comme le glyphosate, le malathion, et le diazinon et dans le groupes 2B « peut-être cancérigène pour l'homme », telle que le lindane, le dichlorvos, le parathion, le chlorothalonil et le tétrachlorvinpho (IARC, 2015). Certains produits classés comme le lindane et le parathion sont interdits d'utilisation en France. Ensuite il y a la catégorie des effets néfastes pour la production et le développement. Il s'agit d'un lien entre l'exposition aux pesticides et les risques de stérilité masculine et féminine, d'excès d'avortement spontané, de prématurité, de mort-nés, de retard de croissance et de certaines malformations fœtales (Arbuckle et Sever, 1998; Whyatt et al., 2004). Pour l'effet neurologique, plusieurs études ont suggéré que l'apparition de troubles neuropsychologiques et neurocomportementaux est liée à une exposition aux composés organochlorés et organophosphorés (Multigner, 2005). En outre, il existe également les effets sur la perturbation du système endocrinien, les troubles de l'immunité et les troubles ophtalmologiques (Multigner, 2005).

## 3.2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

### 3.2.1. Définition et propriétés physico-chimiques

Les HAPs regroupent de nombreux composés organiques formés exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène organisés en cycles aromatiques d'au moins deux cycles accolés entre eux. Selon le nombre de cycle benzénique, les HAPs sont classés en HAP « légers » ayant un nombre de cycles < 4 ou pour ceux qui comportent plus de 4 cycles en HAPs « lourds » (Figure 1.5). Les propriétés physico-chimiques de HAPs et leur toxicité sont très différentes et dépendent de leur masse moléculaire et de leur structure. Le composé le plus simple d'entre eux est le naphthalène, qui contient deux cycles. Par conséquent, cela fait de lui le plus léger des HAP, et aussi le plus volatil. Les HAPs sont considérés comme des COSVs et ils peuvent être présents dans l'air ambiant sous forme gazeuse ou particulaire selon leur nature et les conditions environnementales. Plus précisément, les composés les plus légers, dont les pressions de vapeur saturante sont élevées, sont majoritairement présents dans la phase gazeuse, en revanche les HAPs les plus lourds possédant des pressions de vapeur saturante faibles seront essentiellement associés à la phase particulaire (Sahoo et al., 2020).

A l'exception du naphthalène, les autres HAPs sont très lipophiles et hydrophobes avec des coefficients de partage  $K_{ow}$  relativement élevés leur permettant d'avoir un important potentiel d'adsorption sur la matière organique particulaire en suspension dans l'air ou dans l'eau, ainsi qu'un fort potentiel de bioconcentration dans les organismes, tels que l'accumulation dans les feuilles et les racines d'organismes végétaux (Wang et al., 2008).

Les propriétés physico-chimiques des HAPs les incluent dans les POPs. Ils peuvent être transportés sur de très longues distances et les rendent ubiquiste. Ils sont persistants dans l'environnement mais sont sensibles à la photodégradation et ils peuvent former en s'oxydant ou en se nitrifiant des composés toxiques nommés oxy-HAPs et nitro-HAPs. La demi-vie de ces composés est très variable selon les HAPs, de quelques mois à plusieurs années. Les HAP présentent un ou plusieurs impacts prouvés sur la santé humaine ainsi que des propriétés cancérigènes ou mutagènes

pour certains d'entre eux (Patel et al., 2020). Vu leur stabilité dans l'environnement et leur toxicité, 16 d'entre eux (Figure 1.5) ont été déclarés comme polluants prioritaires pour l'agence de protection de l'environnement des Etats Unis (US EPA) et l'agence de l'environnement européenne (EEA).

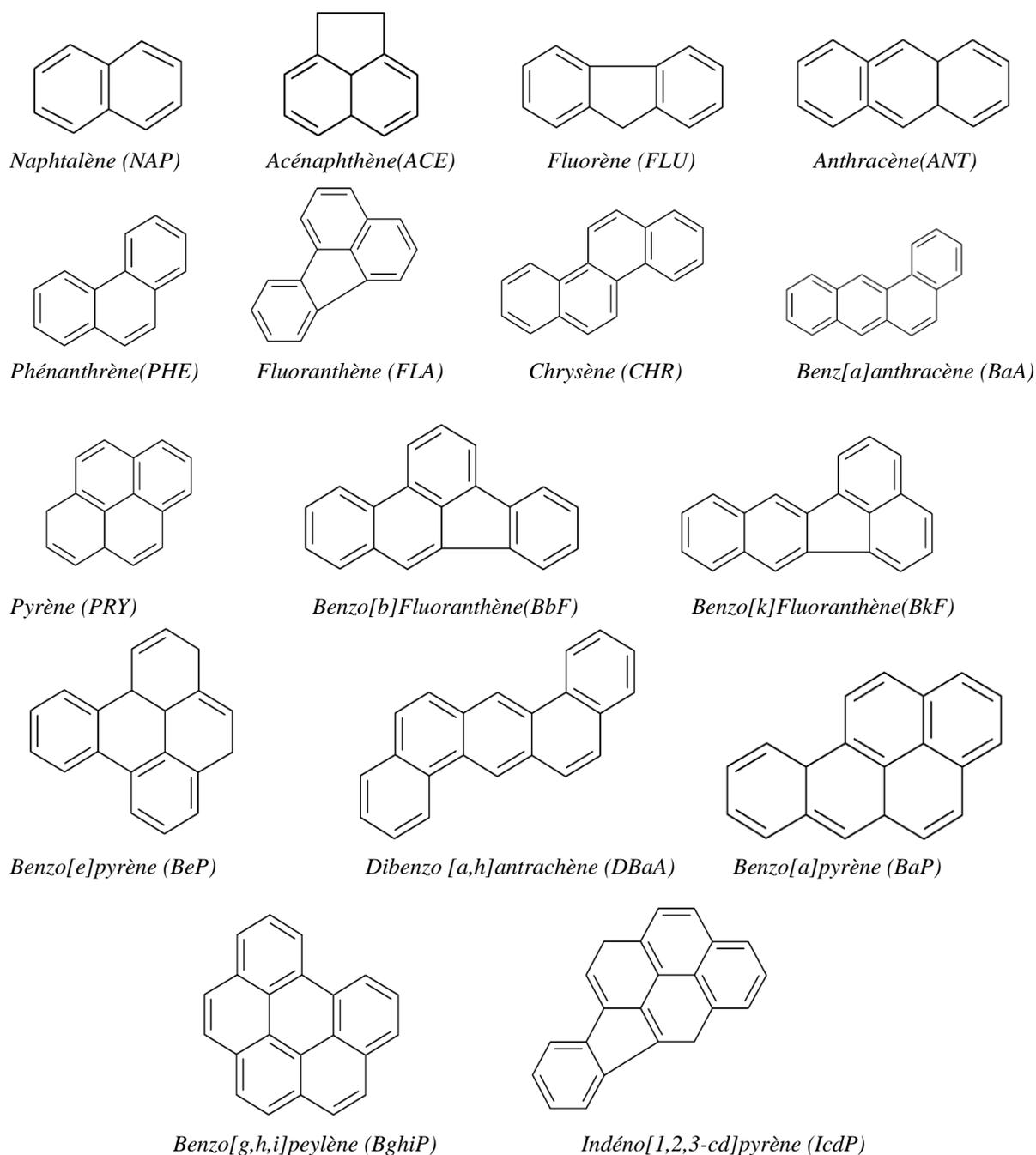


Figure 1.5 : Structures moléculaires des principaux HAP

### 3.2.2. Sources d'émissions des HAP dans l'atmosphère

Les HAPs sont des sous-produits formés au cours de combustions incomplètes ou de la pyrosynthèse de matière organique. Par ailleurs, les HAPs sont considérés comme des précurseurs dans la formation des suies (Miguel et al., 1998; Seinfeld et Pandis, 2016). L'origine de la formation des

HAPs peuvent être regroupées en trois catégories ; pyrolytiques, pétrogéniques et diagénétiques. Cependant, les deux dernières catégories sont négligeables dans l'atmosphère, en comparaison des sources pyrolytiques.

Les HAPs d'origines pyrolytiques proviennent de la combustion incomplète de la matière organique à très haute température ( $\geq 500^{\circ}\text{C}$ ) dans des conditions déficientes en oxygène. Auparavant, l'origine pyrolytique des HAPs était principalement due à des phénomènes naturels tels que les feux de forêt et de prairies, et les éruptions volcaniques (Hoyau et al., 1996; Nikolaou et al., 1984). Cependant, aujourd'hui, l'origine majeure des émissions pyrolytiques de ces composés reste l'activité anthropique (à 90%) (Ravindra et al., 2008) tels que le chauffage domestique, le trafic routier et la source industrielle. Ils proviennent donc majoritairement de la combustion domestique (chauffage fuel/charbon/bois, tabagisme, cuisson des aliments...), de la combustion du carburant automobile (voitures, avions, trains...), de la production d'énergie (centrales électriques fonctionnant au pétrole ou au charbon...), de la production industrielle (aciéries, alumineries...) et des combustions de biomasse et d'ordures ménagères (Besombes et al., 2001).

En revanche, l'origine pétrogénique, provient des pétroles et autres combustibles fossiles contenant des HAPs. Ces HAPs sont formés à température moins élevées ( $150^{\circ}\text{C}$ ), sur de longues périodes de temps. Ils résultent d'une exposition de la matière organique à des conditions particulières de température et de pression. D'une manière générale, ce processus pétrogénique introduit des mélanges de HAPs marqués par une prédominance en HAPs de faible poids moléculaire (3 cycles et moins) et en HAPs substitués (HAPs méthylés).

Certains HAPs se formeront donc préférentiellement en fonction de certaines conditions. Cette particularité permettra de les utiliser comme indicateurs d'origine. Ainsi, les rapports de concentration en différents HAPs permettent de mesurer des indices moléculaires. Par exemple, si le rapport de la concentration en anthracène sur celle du anthracène+phénanthrène est supérieur à 0.1, alors l'origine sera pyrolytique tandis que s'il est inférieur à 0.1, il sera d'origine pétrogénique (Pies et al., 2008).

La figure 1.6 présente l'évolution des émissions de 4 HAPs (BaP, BbF, BkF et IcdP) dans l'air couvert par le Protocole d'Aarhus relatif aux POPs de 1998 et par le règlement n°850/2004 du Parlement européen et du Conseil du 29 Avril 2004, en fonction du secteur activité. En France, les sources principales de HAPs dans l'air depuis les années 1990-2018 sont le secteur résidentiel/tertiaire à 61% en 2018, et plus particulièrement le sous-secteur du résidentiel, du fait principalement de la combustion du bois pour les activités de chauffage. Le secteur des transports représente la deuxième source d'émissions de HAPs à 15% en 2018. Puis viennent le secteur industriel et le secteur agricole (CITEPA, 2019). A l'échelle locale, les tendances peuvent être fortement différentes. Ainsi, la fumée de cigarette peut représenter la source principale de HAPs dans l'atmosphère intérieure. En atmosphère extérieure et surtout dans les centres villes, les gaz d'échappement des véhicules automobiles, peuvent représenter la première source de HAPs.

Sur la période 1990-2018, les émissions totales de HAPs ont diminué de manière globale de plus de la moitié. Cette diminution est observée sur l'ensemble des secteurs. En particulier, pour le sous-secteur résidentiel, une baisse de plus d'un facteur 3 a pu être observée. Cependant, dans certains secteurs comme le transport routier, cette baisse est moins importante entre 1990 et 2018 à cause de la croissance du trafic et de la pénétration des véhicules diesel dans le parc, ce qui a eu pour effet d'augmenter les émissions de HAPs jusqu'en 2002 avant de commencer une lente décroissance.

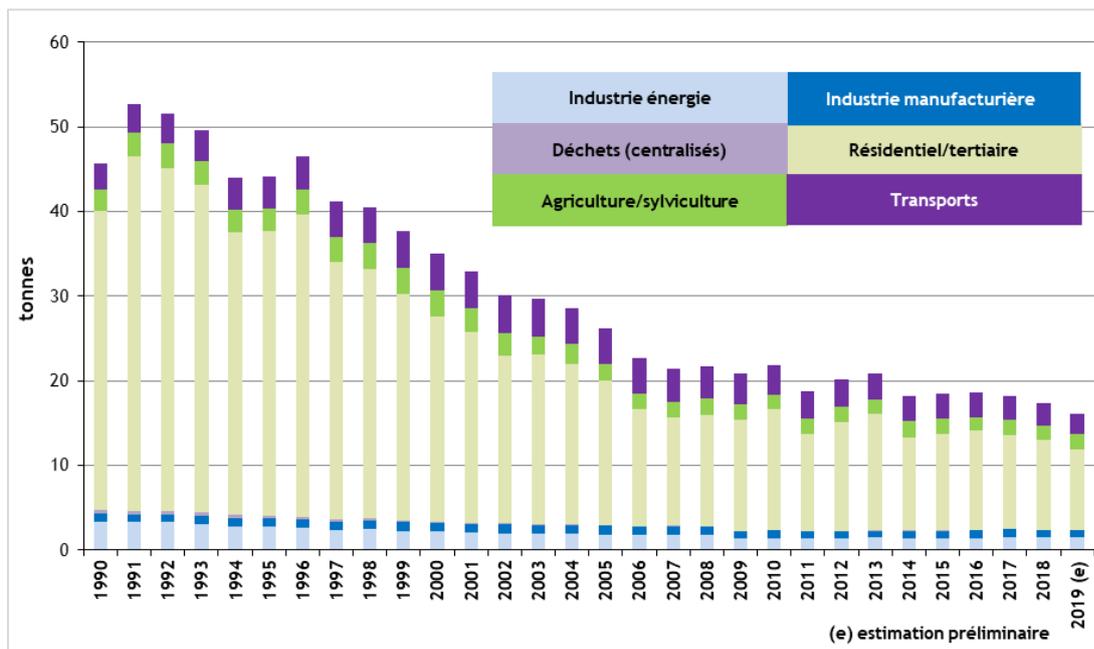


Figure 1.6 : Evolution des émissions dans l'air de HAP en France (Métropole) en tonnes depuis 1990 en fonction des secteurs d'activités (CITEPA, 2019)

### 3.2.3. Exposition et effet sanitaire

Les HAPs sont présents dans tous les compartiments environnementaux. Ils possèdent un potentiel d'adsorption très élevé sur les particules en suspension dans l'air et aussi dans l'eau ainsi qu'un fort pouvoir de bioconcentration dans les organismes. Chez l'homme, la population est généralement exposée à un mélange d'HAPs par ingestion, par inhalation et par contact cutané. La principale voie d'exposition aux HAPs est l'ingestion d'aliments contaminés aux HAPs. Les produits d'alimentation peuvent être contaminés par les HAPs par dépôt atmosphérique (les légumes, les fruits, les graines), par accumulation dans certaines espèces animales comme les mollusques ou par des HAP formés lors de la préparation des aliments (WHO, 2000). Par ailleurs, la population humaine peut être contaminée aux HAPs par la consommation d'eau y contenant des petites quantités, puisque ces composés peuvent se déverser du sol dans l'eau ou pénétrer dans l'eau à partir des effluents industriels.

Un individu peut être également exposé aux HAPs par l'inhalation d'air ambiant, par l'air intérieur, très riche en HAPs et en autres substances chimiques et particules mais également par la fumée de cigarette lors de consommation de tabac (Armstrong et al., 2014). De plus, une exposition par la voie cutanée peut se produire lors de contact avec des matériaux exposés aux HAPs. Certaines professions peuvent aussi induire une forte exposition aux HAPs du fait du cumul potentiel des différentes voies d'exposition.

Actuellement, les effets toxicologiques de tous les HAPs sont imparfaitement connus, leur toxicité variant fortement d'un composé à l'autre. Le risque associé à ces composés est plutôt de l'exposition chronique en raison de contact continu avec une faible concentration de ces polluants. Les HAPs, une fois accumulés dans les tissus peuvent se transformer sous l'action d'enzymes conduisant à la formation de dihydriols et/ou d'époxydes. Les métabolites de cette réaction peuvent

avoir un effet toxique plus ou moins élevé en se liant à des molécules biologiques fondamentales telles que les protéines, l'ARN, l'ADN et provoquer des dysfonctionnements cellulaires. Les HAPs peuvent induire le développement de cancers et les molécules contenant 5 cycles ou plus sont considérées comme les HAPs les plus toxiques, mutagènes et cancérigènes (Alagić et al., 2016). En particulier, le BaP est classé comme cancérigène pour l'homme (groupe 1) par l'IARC et de nombreuses études montrent sa capacité à induire un cancer du poumon et dans certains cas des cancers de la peau et de la vessie (Armstrong et al., 2003; IARC, 2015).

Outre leurs propriétés cancérigènes, les HAPs sont suspectés d'altérer le fonctionnement normal du système endocrinien (Rudel et al., 2003). En effet, ils peuvent activer directement certains récepteurs d'oestrogènes, et modifier la production normale d'autres hormones.

Le caractère mutagène des HAPs dépend de la structure chimique des métabolites formés et ils peuvent aussi entraîner une diminution de la réponse du système immunitaire augmentant ainsi les risques d'infection.

### 3.3. Polychlorobiphényles (PCBs)

#### 3.3.1. Généralités et propriétés physico-chimiques

Les PCBs regroupent un ensemble de substances aromatiques organochlorées de haut poids moléculaire. Ces composés ont tous la même structure générique constituée de deux noyaux benzènes reliés par une liaison carbone-carbone qui peuvent comporter jusqu'à 5 atomes de chlore sur chaque noyau benzène appelé congénère (Figure 1.7). Les PCBs sont fabriqués par la réaction de chloration progressive du radical diphenyle en présence d'un catalyseur. Pendant cette réaction, des atomes d'hydrogène sont substitués par 1 à 10 atomes de chlore. En théorie, la chloration peut conduire à 209 congénères avec des niveaux différents de toxicité.

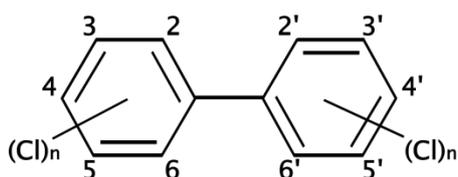


Figure 1.7 : Structure chimique générale des polychlorobiphényles

Les propriétés physico-chimiques des PCBs dépendent du nombre d'atomes de chlore et de leur position dans la molécule. Ces dernières peuvent être subdivisées en 2 grands groupes : les propriétés à l'origine de leur utilisation industrielle et les propriétés permettant d'expliquer et modéliser leur comportement dans l'environnement.

Dans l'industrie, l'essor de l'utilisation des PCBs dans l'industrie est dû à leurs propriétés physico-chimiques incluant une grande stabilité thermique, une faible inflammabilité mais aussi un point d'ébullition élevé et une faible tension de vapeur. Ces propriétés leur permettent d'être utilisés dans plusieurs domaines en tant qu'isolants dans les transformateurs, dans les condensateurs (Manzetti et al., 2014), dans les peintures ou dans les plastiques où ils ont été employés en tant que plastifiants ou retardateurs de flamme, dans les colles et les adhésifs, dans les lubrifiants et les fluides caloporteurs.

La distribution des PCBs dans l'environnement peut aussi être expliquée par leurs propriétés physico-chimiques, celle-ci dépendant de la masse molaire et de la position des atomes de chlore. Les PCBs sont généralement sous forme d'un liquide huileux dont la viscosité et la teinte s'intensifient avec le degré de chloration (Péan, 2012). Ils présentent une très faible solubilité dans l'eau, cette solubilité est d'autant plus faible que la masse molaire du congénère augmente et décroît rapidement en position méta et para. Ils sont très solubles dans les solvants organiques apolaires et les lipides biologiques comme en témoigne le coefficient de partage  $K_{ow}$ . Ce coefficient permet de prédire la mobilité des PCBs dans l'environnement. Les PCBs à haute teneur en chlore sont associés à des particules dans l'air, et ils présentent un fort potentiel de bioaccumulation dans les chaînes alimentaires au bout desquelles se trouve l'espèce humaine. Enfin, comme pour tout composé semi-volatil, la pression de vapeur saturante est inversement proportionnelle à la masse moléculaire. Ainsi, les congénères les plus chlorés sont globalement moins volatiles. En conséquence, les sols contiennent généralement une proportion importante de congénères à nombre de chlore élevés, tandis que l'air est dominé par des congénères faiblement chlorés (Passatore et al., 2014).

Enfin, les PCBs sont des molécules avec des durées de demi-vie allant de 94 jours à 2700 ans selon les molécules. Ils sont donc considérés comme des polluants ubiquitaires et persistants. Ces molécules sont toxiques, écotoxiques et reprotoxiques y compris à faible dose en tant que perturbateurs endocriniens. Leur toxicité, en équivalent-toxique est réputée varier selon leur poids moléculaire et selon la configuration spatiale de la molécule, par exemple, le facteur d'équivalence toxique (TEFs) de PCB126 (la plus toxique de PCB) est supérieur de celle TEFs de PCB 81 ( $0.1 > 0.001$ ) (Van den Berg et al., 1998). Certaines études ont étudié les effets d'individuel de PCB affecté sur des paramètres hépatiques des animaux (le rat, la souris et le singe) (Chu et al., 1998, 1996; McFarland et Clarke, 1989). Les effets hépatiques comprenaient une augmentation du poids du foie, des changements d'effets biochimiques et histopathologie. Le plus toxique congénère était le PCB 126. Compte tenu de la relation du dose-effet et de la gravité des effets sur le foie, l'ordre de toxicité était PCB 126 > PCB 105 > PCB 118, PCB 77 > PCB 153 et PCB 28 > PCB 128. En général, les congénères non-ortho et mono-ortho substitués étaient plus puissants que les di-ortho substitués congénères.

Les PCBs font donc partie des polluants organiques persistants (POPs) et compte tenu de leur grande persistance et toxicité avérée, ils ont été interdits de production par le congrès des Etats-Unis en 1979 et par la Convention de Stockholme en 2001 (Porta et Zumeta, 2002). Cependant, les PCBs sont encore retrouvés aujourd'hui à des concentrations élevées dans différents milieux, notamment dans les sols et les sédiments. Cette observation peut être expliquée par leur rémanence et les quantités importantes libérées dans l'environnement au cours de leur utilisation intensive dans la première moitié du 20<sup>ème</sup> siècle.

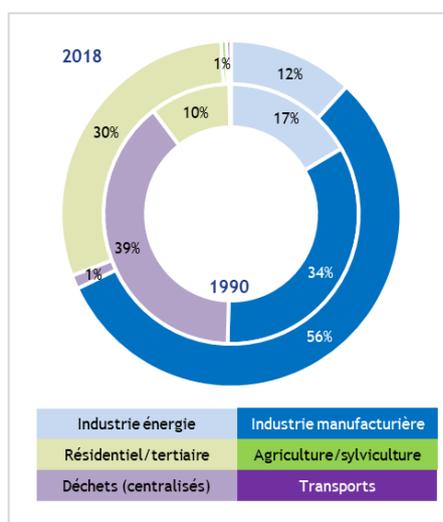
### 3.3.2. Sources et émissions des PCB dans l'atmosphère

Les PCBs dans l'environnement sont uniquement d'origine anthropique. Comme ce sont des molécules très persistantes, les sources de contamination peuvent être classées en deux catégories : les sources historiques via leur production s'étalant de 1929 à 1987 et les sources actuelles permettant encore aujourd'hui de les libérer dans l'environnement.

Concernant les sources de contamination historiques, les PCBs ont été synthétisés pour leur application industrielle qui peut être classées en trois types d'applications selon leur impact sur l'environnement :

- Application en système clos contrôlables : ces systèmes ont été utilisés pour éviter des fuites. Ils contiennent assez de PCBs pour justifier leur récupération et un retraitement après utilisation. Leur usage était en général dans des grands équipements comme des transformateurs et des condensateurs de grande taille,
- Application en système clos non contrôlables : ce système implique un risque de fuites et la récupération des PCBs n'était pas envisageable d'un point de vue pratique. Leurs principales applications concernaient des fluides diélectriques dans les transformateurs et condensateurs de petite taille, les fluides hydrauliques utilisés dans l'industrie minière, et les fluides caloporteurs,
- Application en système ouverts non contrôlables : dans ces systèmes, les PCBs ont été introduits et dispersés directement dans l'environnement et il est impossible les récupérer. Leurs principales applications ont été comme additifs stabilisants ou ignifugeants dans l'encre, la peinture, les matières plastiques, comme additifs dans les formulations d'insecticides et de bactéricides, et comme fluides industriels hydrauliques et lubrifiants.

Les PCB sont interdits en France depuis 1987 et la contamination actuelle est donc essentiellement liée à l'usage des derniers appareils contenant des PCBs, des traitements de dépollution ainsi que d'actes de négligence et de vandalisme. En effet, aujourd'hui les émissions de PCBs sont induites par des incidents sur les derniers équipements contenant des PCBs (vieux transformateurs) tels des fuites, des explosions, des incendies et des rejets fortuits.



De nos jours, en France, la source principale d'émission de PCBs dans l'atmosphère est donc liée à une émission accidentelle dans divers procédés de combustion, ou lors de l'élimination de produits ou matériaux contenant des PCBs.

La figure 1.8 présente les secteurs contribuant à l'émission des PCBs. D'après le CITEPA, depuis 1990, l'incinération des déchets industriels et d'ordures ménagères seraient majoritairement à l'origine de ces émissions et a diminué jusqu'à 1% en 2018.

Figure 1.8 : Répartition des émissions de PCB en France (Métropole) (CITEPA, 2019)

En 2018, les secteurs principales d'émissions de PCBs étaient l'industrie manufacturière (56%), le résidentiel/tertiaire (30%) et la transformation d'énergie (12%). Concernant le secteur de l'industrie manufacturière, l'émission des PCBs provenait majoritairement de la métallurgie des métaux ferreux. Pour le secteur résidentiel/tertiaire, les émissions provenaient principalement du résidentiel tels la combustion de bois, la consommation de tabac, l'usage de produits domestiques, etc. Enfin, pour le secteur de la transformation d'énergie, la principale source d'émission est la production d'électricité.

Mise à part des émissions liées aux combustibles (Figure 1.9) (CITEPA, 2019), en 1990, la combustion des déchets étaient à l'origine de plus que 50% des émissions nationales de PCBs mais cela a énormément baissé jusqu'à aujourd'hui puisque la combustion des déchets est responsable de seulement 1% des rejets de PCBs en France. Depuis 1990, les combustibles fossiles solides ont une place relativement importante dans les émissions de PCBs malgré leur diminution constante entre 1990 et 2018. Actuellement, sa part dans les rejets globaux est de 15%. En effet, il existe deux combustions qui sont restées plutôt stables sur la période 1990-2018, ce sont la combustion du bois et les émissions non-énergétiques. Ainsi, la part des émissions non-énergétiques est passée de 17% en 1990 à 44% en 2018.

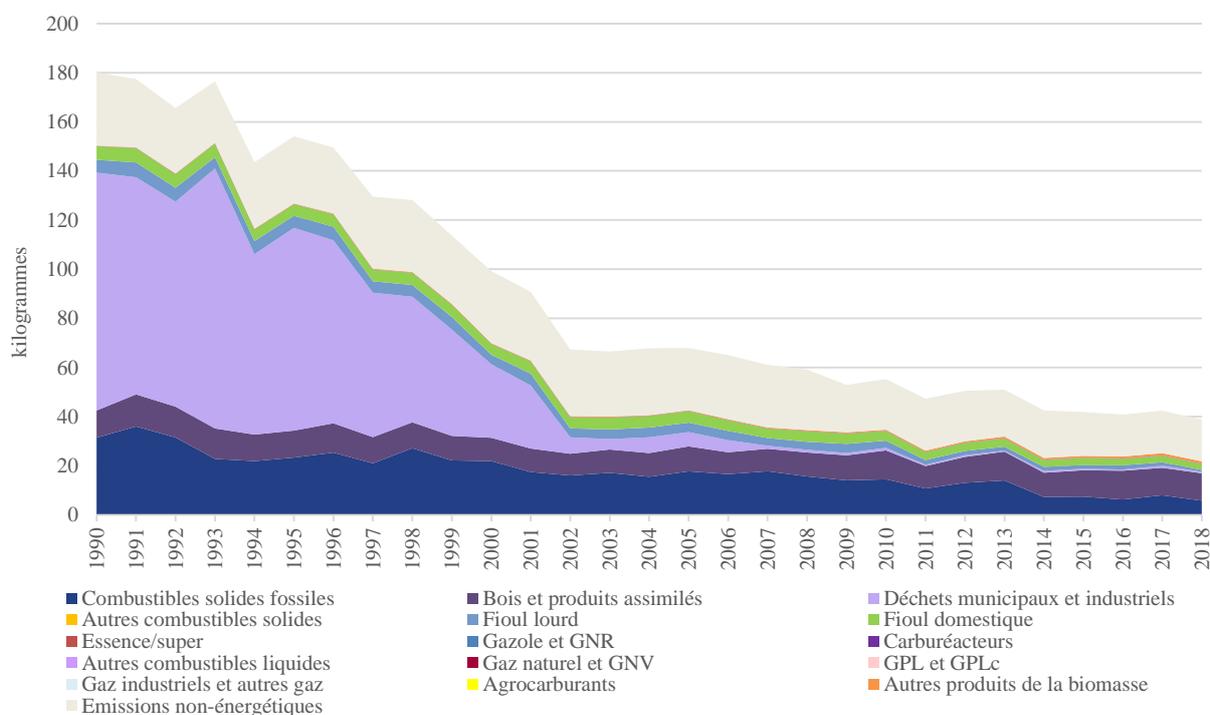


Figure 1.9 : Répartition des émissions de PCB par combustible en France (Métropole) (CITEPA, 2019)

### 3.3.3. Passage des PCBs dans l'atmosphère

Les PCBs sont des polluants encore fréquemment trouvés dans l'atmosphère en raison de leurs caractéristiques intrinsèques, notamment une volatilité élevée permettant leur transport sur de longues distances, une stabilité due à leur longue durée de vie, une résistance au métabolisme et une tendance à s'accumuler dans les lipides. Par ailleurs, ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement tels que l'air, l'eau, les sédiments et les sols, et ils possèdent une capacité à circuler entre ces différents milieux, permettent ainsi leur dispersion à grande échelle dans l'environnement.

Les PCBs peuvent être émis dans l'air, soit par dégagement direct (origine primaire), soit après évaporation à partir de l'eau ou du sol (origine secondaire). L'origine primaire est issue de l'activité anthropique comme les rejets atmosphériques de l'industrie, les incinérations de déchets, etc. Du fait des activités humaines émettant des PCBs dans l'environnement, ils se retrouvent omniprésents dans l'environnement général et par conséquent sont transportés par le vent et l'eau. Vu l'hydrophobicité des PCBs, ils sont présents dans l'eau soit sous la forme de molécule dissoute, soit absorbés aux particules colloïdales ou aux sédiments. Ces molécules dissoutes sont ensuite rapidement volatilisées et rejoignent l'atmosphère (Chahal, 2013; Martinez et al., 2015). Le dépôt de PCBs liés à la sédimentation de l'eau et aux particules de l'atmosphère est donc en grande partie responsable de leur accumulation dans les sédiments et les sols. En raison de la grande quantité de PCBs dans les sols et les sédiments, l'origine secondaire des PCBs dans l'atmosphère provient majoritairement de leur évaporation des sols contaminés.

Au cours de leurs transferts dans l'environnement, les PCBs sont sujets à des processus de dégradation tels que la photolyse et la biodégradation. En effet, la photolyse s'effectuant dans l'eau et l'air provoque une déchloration des atomes en position ortho ce qui entraîne une concentration des congénères non-ortho-substitués. De plus, la biodégradation des PCBs dans le sol et l'eau dépend du nombre de chlore des congénères. Les congénères à 2 de 3 atomes de chlore sont biodégradés relativement rapidement, alors que les congénères à 4 atomes de chlore sont biodégradés lentement, au-delà de 4 atomes de chlore, ils ne sont pas biodégradés (Beyer and Biziuk, 2008).

### 3.3.4. Exposition et effets sanitaires

Les humains sont principalement exposés aux PCBs par ingestion (aliments, eau potable), inhalation (air) et contact cutané (sol). Cependant, l'exposition alimentaire aux PCBs est sensiblement la plus contributive à l'exposition totale aux PCBs. Du fait de leur potentialités de bioaccumulation, les PCBs sont retrouvés dans les organismes et donc dans les aliments à de plus grandes concentrations par rapport aux autres milieux (air, eau, sol). La consommation d'aliments contaminés par les PCBs occupe 95% de l'exposition totale (AFSSA, 2007).

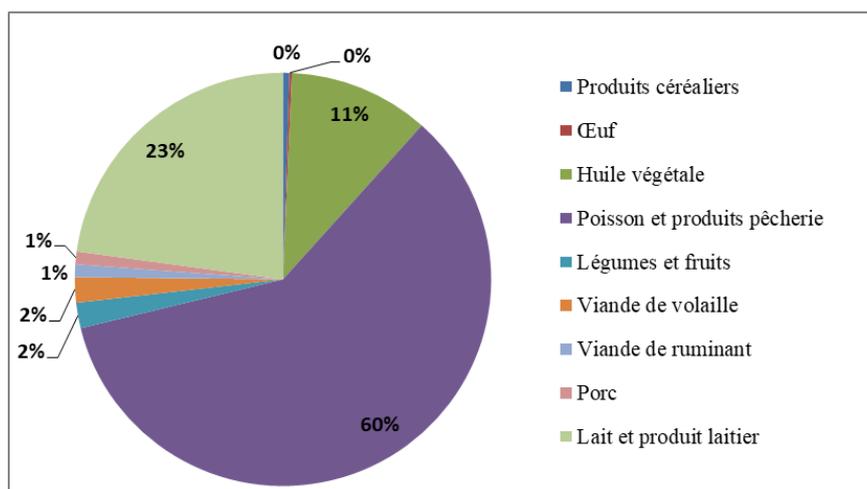


Figure 1.10 : Contribution des différents aliments à l'exposition aux PCBs par voie alimentaire (Fattore et al., 2008)

Cependant, les concentrations en PCBs dans tous les aliments ne sont pas toutes identiques. La figure 1.10 présente la contribution des différents aliments à l'exposition aux PCBs. Les résultats mettent en relief deux types d'aliments particulièrement à risque : le poisson et produits de la pêche, le lait et les produits laitiers. Les poissons et leurs produits sont responsables de 42 à 68% et le lait et les produits laitiers occupent de 16 à 23% de la part des expositions par voie alimentaire. Ces résultats sont exprimés pour trois types de populations : les enfants de 0.5 à 6 ans, ceux de 7 à 12 ans et les adolescent et les adultes (13 à 94 ans), et ils montrent que l'exposition aux PCBs chez les enfants de 0.5 à 6 ans sont supérieures à celle des enfants de 7 à 12 ans et des adultes (Fattore et al., 2008).

En outre, les humains peuvent être exposés aux PCBs quand ils respirent un air contaminé, parce que les congénères de PCBs les plus légers peuvent être volatils et inhalés. L'efficacité inadéquate de l'incinération de déchets solides municipaux (MSW), tels que la combustion incomplète des déchets, représente une source bien connue de PCBs pouvant être inhalés par l'homme (Rudel et al., 2003).

Après exposition, les PCBs peuvent être néfastes sur la santé humaine. Cependant, les effets spécifiques des PCBs sont difficiles à distinguer parce que les personnes sont exposées à des quantités et à des mélanges très différents de PCBs et elles peuvent également être exposées à d'autres substances toxiques en même temps. Généralement, la plupart des PCBs ne présentent pas de toxicité aiguë, donc les principales intoxications apparaissent chez l'homme suite à une ingestion répétée d'aliments pollués du fait de leur tendance à se bio-accumuler dans les tissus riches en lipides, ce qui les rend principalement responsables des effets toxiques chroniques. S'il s'agit de contacts répétés ou prolongés, ils peuvent provoquer les troubles indésirables, tels que des troubles neurologiques, des troubles hépatiques, des troubles sur la fonction immunitaire et comportementaux, ainsi que sur la fonction de reproduction. L'IACR a classé les PCBs dans le groupe 1 comme cancérigènes pour l'homme (Mihats et al., 2015).

### 3.4. Phénol et ses analogues

#### 3.4.1. Généralités

Le phénol est un composé aromatique qui possède un groupement hydroxylé (-OH) ayant un effet inductif attracteur, ce qui facilite une réaction de substitution électrophile. Cette réaction permettant de substituer un atome d'hydrogène du cycle benzénique par un groupe électrophile, se portant préférentiellement sur les positions ortho, et para de ce cycle permet l'obtention de nombreux composés phénoliques comme les chlorophénols, les bromophénols, les nitrophénols, les méthoxphénols,...

Par exemple, les chlorophénols sont des phénols chlorés qui contiennent un ou plusieurs atomes de chlore liés par liaison covalente. La chloration du phénol produit une série de 19 composés incluant des isomères mono-, di-, -tri, et tétrachloro et une molécule, le pentachlorophénol (Farquharson et al., 1958). À l'exception des ortho-chlorophénols liquides, les autres sont des solides cristallins à température ambiante. Les isomères de masse moléculaire les plus faibles sont employés dans le domaine pharmaceutique grâce à leurs propriétés antiseptiques très puissantes. Les tétra- et penta-chlorophénols sont importants comme agents de traitement du bois, tandis que ce dernier est également utilisé comme herbicide, fongicide, insecticide et molluscicide (Keith et Telliard, 1979). Les chlorophénols sont facilement absorbés après ingestion (Carpenter et al, 1985) mais ils n'ont aucune tendance à se bioaccumuler.

Les nitrophenols, ayant un ou plusieurs groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) substituant dans un cycle benzénique, ont une formule générale HOC<sub>6</sub>H<sub>5-x</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>. Ils sont produits par nitration du phénol en présence d'acide nitrique concentré. Comme les chlorophénols, ils peuvent avoir une série d'isomères mono, di, trinitro, tétra (instable et explosif) et penta. Les plus importants de cette famille, on compte les mononitrophenols, le 2,4-dinitro-phénol (2,4-DNP) et l'acide picrique (2,4,6-trinitrophenol). Les nitrophenols sont produits comme intermédiaires dans l'industrie chimique, pharmaceutique et l'armement, notamment dans la production de colorants, du cuir, de caoutchouc, de pesticides, et de munitions.

Les composés phénoliques sont classés parmi les polluants organiques les plus dangereux et persistant en raison de leurs diverses applications industrielles. Ils peuvent présenter des effets de toxicité, de persistance et de bioaccumulation chez les organismes vivants et ils peuvent être aussi dangereux pour la santé humaine. L'US EPA a ajouté onze phénols (phénol, 2 et 4 nitrophenols, 2,4-dinitrophenol, 2-chloro-phénol, 2,4-dichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol, pentachlorophénol, 4,6-dinitro-o-cresol, p-chloro-m-cresol, et 2,4-diméthoxyphénol) dans la liste du « Federal Register » comme dangereux pour la santé humaine et leur attribue un seuil de concentration maximale admissible de 60 ± 400 mg L<sup>-1</sup> en fonction de leur degré de toxicité (US EPA, 1984). De nombreux phénols ont été identifiés comme cancérogènes possibles et une exposition aux phénols à long terme peut provoquer des troubles hépatiques, rénaux et neurologiques (Ahlborg et al., 1980). Par ailleurs, ils sont écotoxiques quand ils sont anormalement disséminés dans l'environnement où ils sont des polluants de l'air, du sol ou de l'eau. En raison de la nocivité du pentachlorophénol pour l'homme et l'environnement et de sa rémanence, son utilisation a diminué au cours du temps suite à la réglementation mise en place. Il est ainsi interdit dans les produits pour le public depuis 1992 et son usage comme produit phytosanitaire n'est plus autorisé depuis 2003 (Inéris, 2005). En France, le décret du 27 juillet 1994, interdit la mise sur le marché de produits en contenant à des concentrations supérieures à 0,1 %.

### *3.4.2. Devenir des Phénols dans l'atmosphère*

Les phénols peuvent se disperser dans l'environnement à partir d'un certain nombre de sources. La présence de phénols provient des eaux résiduaires et des flux d'air rejetés lors de la production, de la transformation ou de l'utilisation des phénols. Les échappements des moteurs thermiques, la combustion du bois et du tabac, la dégradation photochimique du benzène, la décomposition de déchets organiques divers, et le métabolisme humain et animal sont également responsables de la présence de phénols dans l'environnement. Par exemple, les nitrophenols sont émis lors de leur utilisation car ils sont utilisés comme matières premières pour la fabrication de résines phénol-formaldéhyde, de produits pharmaceutiques, de désinfectants, de colorants et d'explosifs. De plus, la combustion du charbon et du bois conduit également à l'introduction de ces composés dans l'atmosphère. Lors de la combustion de carburants automobile, des nitrophenols ont été trouvés dans les gaz d'échappement des moteurs de voiture dans une gamme de concentration de l'ordre du mg m<sup>-3</sup> (Nojima et al., 1983). L'activité de transport est très probablement la principale source de ces composés dans l'atmosphère, soit par émission directe, soit indirectement via une chimie atmosphérique à partir des précurseurs émis par le trafic (Leuenberger et al., 1988). Les émissions directes liées au trafic sont probablement une source importante de nitrophenols dans les zones urbaines (Carbone et al., 2005; Lüttke et al., 1997). Cependant, les niveaux de nitrophenols

précipités dans l'atmosphère sont souvent significativement plus élevés que ceux mesurés par l'ensemble de leurs sources d'émissions directes. Cette observation confirme la possibilité d'une formation secondaire par réaction de composés aromatiques dans l'atmosphère, soit dans la phase gazeuse soit dans la phase particulaire (Grosjean, 1985). De plus, la contribution du processus secondaire est probablement plus importante dans les régions rurales (Lüttke et al., 1999, 1997).

Les chlorophénols peuvent être également libérés dans l'environnement lors de leur fabrication ou de leur utilisation comme pesticides ou intermédiaires chimiques. Ils peuvent également être formés lors de la chloration de l'eau potable et au cours des opérations de blanchiment de la pâte à papier. Ils sont produits également par la dégradation de pesticides dans le sol. Les chlorophénols peuvent être trouvés dans l'air, l'eau, les sols, et les sédiments. Dans l'air ambiant, les chlorophénols sont présents sous forme de vapeur provenant des activités liées à la production, de la fabrication de certains produits comme des désinfectants, des herbicides (ex 2,4-D) et de la combustion de déchets, de charbon ou de bois (Cautreels et al., 1977; Paasivirta et al., 1985; Viau et al., 1984). En général, le niveau de concentration en chlorophénols dans l'air ambiant est le reflet de sources d'émissions locales. En outre, la plupart des chlorophénols sont alors présents dans l'eau ; le composé le moins chloré est le plus hydrosoluble, contrairement, aux composés les plus chlorés, les moins hydrosolubles qui contaminent les sédiments. Cependant, les tétrachlorophénols et le pentachlorophénol (PCP) ont des pKa compris entre 5,5 et 7, ce qui implique, qu'ils sont ionisés dans la plupart des eaux naturelles ou distribuées. Les chlorophénols qui sont proches de la surface de l'eau sont rapidement dégradés par photolyse tandis que pour ceux en eau profonde, dans les sols et les sédiments, la dégradation est bactérienne. Elle est également rapide (disparition dans l'environnement en quelques jours ou semaines).

### *3.4.3. Exposition aux Phénols*

Comme les autres polluants, l'exposition humaine aux phénols peut être professionnelle, accidentelle ou quotidienne et ils peuvent pénétrer rapidement dans l'organisme par toutes les voies de contacts (ingestion, respiration et cutanée). L'exposition aux phénols pour chaque voie de contact dépend de la distribution de chaque famille de phénols dans les compartiments de l'environnement. Par exemple, pour les chlorophénols, la population générale peut être exposée à de très faibles niveaux par la consommation d'eau et d'aliments. L'eau peut être contaminée par les chlorophénols, soit au cours de leur utilisation, de leur fabrication et de la désinfection par chloration de l'eau potable. Dans les denrées alimentaires, les chlorophénols plus chlorés peuvent être détectés, et leurs concentrations sont plus élevées dans des animaux au contact du bois ou de copeaux de bois contaminés. Pour les poissons, en particulier les poissons fouisseurs d'eau douce se contaminent, eux-mêmes, dans les sédiments (Organisation mondiale de la santé, 1987). Le Canada ne fabrique plus de chlorophénols, mais il en importe encore. De faibles concentrations de tétrachlorophénols et de pentachlorophénol ont été détectées dans les denrées alimentaires (<0,01 mg/kg) et l'exposition totale aux chlorophénols des Canadiens adultes a été évaluée il y a environ 20 ans à 15 µg/jour. Par ailleurs, l'exposition par voie respiratoire est généralement négligeable du fait de la faible volatilité des chlorophénols. Une exposition par voie respiratoire à des chlorophénols est tout de même envisageable, lors de l'incinération de déchets contenant des matières organiques et des sources de chlore. Dans cette situation, d'autres substances organiques chlorées, plus dangereuses que les chlorophénols, sont également formées. Toutefois, une étude américaine réalisée en 2000-2001 auprès d'enfants en âge préscolaire sur les différentes sources et voies d'exposition au PCP a trouvé que l'exposition potentielle des enfants provenait principalement de l'inhalation et de l'alimentation

(Wilson et al., 2010). Au niveau professionnel, les employés travaillant dans la production de phénoxy-herbicides, la conservation et le traitement de bois par le PCP et la fabrication de colorants ont pu être exposés à des chlorophénols.

Les chlorophénols sont rapidement absorbés par ingestion, par inhalation ou par contact avec la peau; la fraction absorbée est proche de 100 % par voie digestive et en cas de contact cutané très long, elle peut être très élevée (30-100 %). Les effets toxiques des chlorophénols dépendent de leur degré de chloration, de la dose d'exposition, de la durée et des habitudes personnelles et interactions avec d'autres produits chimiques présents.

### 3.5. Amines aromatiques

#### 3.5.1. Généralités

Les amines aromatiques sont des composés organiques constitués d'un ou plusieurs noyaux benzéniques dans lesquels au moins un hydrogène du cycle a été remplacé par un groupement amine. Ces composés sont regroupés dans une même famille chimique mais leur toxicité est variable d'une substance à l'autre. Les amines aromatiques sont pratiquement toutes liposolubles, elles sont peu volatiles, cependant, comme les composés semi volatiles, elles peuvent être retrouvés dans la phase gazeuse et particulaire de l'atmosphère. Elles sont aussi adsorbées très facilement sur les supports environnants comme les murs, les machines, et les vêtements de travail. L'aniline est la plus simple des amines aromatiques, composé d'un cycle benzénique lié à un radical  $-NH_2$ . Les autres principales amines aromatiques sont, notamment, le 4-aminodiphényle, le m-toluidine, la 1-naphtylamine et la diphenylamine (Figure 1.11). Les amines aromatiques sont utilisées principalement dans la fabrication de colorants et de pigments pour la coloration des textiles, du cuir et du papier, ainsi que dans l'industrie du caoutchouc (Villa et Conso, 2004; Wilson et al., 2004).

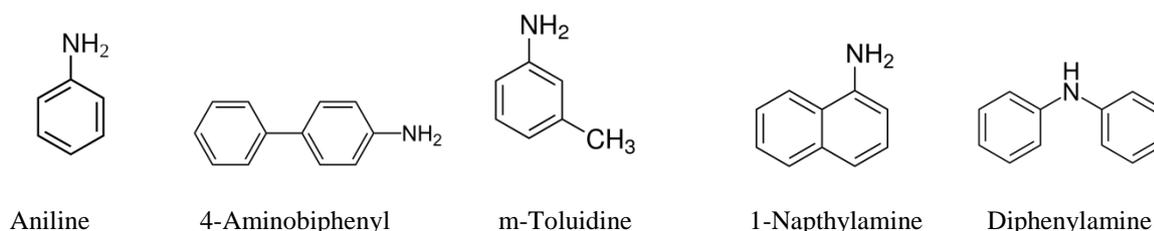


Figure 1.11 : Structures moléculaires des principales amines aromatiques

#### 3.5.2. Sources des amines aromatiques dans l'atmosphère

Les amines aromatiques peuvent être émises dans l'atmosphère à partir de diverses sources, cependant, la principale est d'origine anthropique. Selon leur utilisation dans de nombreuses cas, l'industrie et la combustion sont les sources essentielles de certaines amines aromatique, telle que la fabrication de produits chimiques et du cuir, la combustion de polymères, la combustion de déchets (Joseph et Browner, 1980; Rosenberg, 1984; Tong et al., 1984) et la combustion de l'essence et charbon. Par ailleurs, le tabagisme est la source la plus importante d'émissions d'amines aromatiques dans l'air intérieur. En effet, la fumée de tabac contient plusieurs centaines de composés azotés en plus des hydrocarbures aromatiques polycycliques et des nitrosamines (Schmeltz et Hoffmann, 1977).

### 3.5.3. Exposition et effets sanitaires

La population générale peut être exposée à ces amines, en raison du tabagisme ou lors d'apports alimentaires. Les voies de contamination peuvent être par la voie cutanée, respiratoire et digestive. L'homme peut s'exposer par inhalation de vapeurs, même que si la plupart de ces amines sont peu volatiles à la température ambiante, ou par inhalation de poussières émanant de produits solides. De plus, l'absorption par voie digestive est possible via des aliments fumés. L'exposition professionnelle s'effectue essentiellement par contact cutané. Les travailleurs employés dans la fabrication de colorants, pigments et composés chimiques peuvent ainsi être exposés aux amines aromatiques.

Les amines aromatiques ont des effets toxicologiques variés et elles n'ont pas les mêmes propriétés toxicologiques. Chaque amine aromatique doit être évaluée indépendamment, mais certaines caractéristiques importantes sont communes à toutes, telle que le cancer des voies urinaires, en particulier de la vessie, le risque d'intoxication aiguë, notamment la méthémoglobinémie, qui peut produire des effets néfastes sur les globules rouges (l'anémie) et la sensibilisation, surtout de la peau, mais parfois aussi des voies respiratoires (sécheresse de la gorge, toux, respiration sifflante) (Ge et al., 2011). Pour les effets cancérigènes, l'IARC a classé la 2-naphtylamine et la 4-aminobiphényle comme cancérigène chez l'homme (groupe 1), les *o*-, *m*- et *p*- toluidines, les 2,3-, 2,4-, 2,5- et 2,6-diméthylaniline et la 1-naphtylamine comme peut être cancérigènes chez l'homme (groupe 2B) (Palmiotto et al., 2001).

## 3.6. Acides carboxyliques

### 3.6.1. Généralités

Les acides carboxyliques ou acides organiques forment une classe de composés comprenant un groupe fonctionnel carboxyle (-COOH) attaché à un groupe R. Le nom de groupe carboxyle caractéristique rappelle qu'il est constitué formellement d'un groupe carbonyle -CO- et d'un groupe hydroxyle -OH. Les molécules contenant deux ou plus de groupes carboxyles sont appelés les acides dicarboxyliques, tricarboxyliques, tandis que leurs sels et esters sont appelés carboxylates. Selon la nature du radical, ils peuvent être classés en acides saturés, insaturés ou aromatiques. Les acides carboxyliques sont trouvés de manière abondante dans la nature, sous la forme d'acide gras (lipides) possédant une chaîne aliphatique carbonée de 4 à 36 atomes de carbone. La nomenclature des acides carboxyliques nommés par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), ajoute un suffixe «acide oïque» aux hydrocarbures ayant le même nombre d'atomes de carbone. Pourtant, certains acides organiques sont appelés par leur nom commun, par exemple, l'acide formique et l'acide acétique.

Lorsque les masses molaires des acides carboxyliques varient largement de composés petits tels que les acides formique et acétique à des composés beaucoup plus gros (acides gras), les propriétés physico-chimiques de ces acides dépendent de la masse molaire ou du nombre d'atome de carbone présent dans la chaîne carbonée. Les acides de faible masse molaire (la chaîne carbonée a moins de huit atomes de carbone) sont liquides incolores dans les conditions normales avec une forte odeur, par exemple l'acide butanoïque est responsable de l'odeur du beurre rance. Quand la longueur de la chaîne carbonée augmente, ils sont solides (cires) et leur odeur diminue. En plus de leur odeur, leur volatilité et leur polarité diminuent avec l'augmentation de la masse molaire de l'acide carboxylique. La fonction acide carboxylique est fortement polaire et est à la fois donneur et accepteur de liaisons

hydrogène permettant de créer les liaisons hydrogènes par exemple avec un solvant polaire comme l'eau, l'alcool, et d'autres acides carboxyliques. De par cette propriété, les acides carboxyliques de petite taille (jusqu'à l'acide butanoïque) sont complètement solubles dans l'eau. Les molécules d'acides sont aussi capables de former des dimères stables par pont hydrogène, qui leur confère un point d'ébullition plus élevé que celui des alcools correspondants (Voet, 1998).

### *3.6.2. Applications des acides carboxyliques*

Les acides carboxyliques sont des composés présents naturellement à différents stades du cycle de vie (cycle de Krebs, processus de fermentation, et processus géologiques) ou ils peuvent être produits en laboratoire ou synthétisés à grande échelle en industries. Les acides carboxyliques peuvent être synthétisés par les réactions d'oxydation d'aldéhydes, d'alcools primaires et d'hydrocarbures, le clivage oxydatif des oléfines, la déshydrogénation des alcools catalysée par une base ou par l'hydrolyse de nitriles, d'esters ou d'amides. Les acides organiques jouent des rôles importants et divers dans la société contemporaine comme en témoignent de multiples applications dans le domaine de la médecine, de l'agriculture, des produits pharmaceutiques, de l'alimentation et d'autres industries. Les acides carboxyliques sont importants dans l'industrie d'alimentaire, car ils affectent des propriétés organoleptiques (par exemple le goût, l'arôme, et la couleur) et la stabilité de l'aliment. Ils peuvent être présents comme composants naturels par exemple les acides présents dans les fruits et les légumes (acide citrique dans les fruits citriques, acide malique dans les raisins et les pommes, sels d'acide oxalique dans le persil, le brocoli). De plus, les acides carboxyliques peuvent être ajoutés artificiellement, comme acidifiants (acide citriques), conservateurs (acide lactique), émulsifiants (acide tartrique), antioxydants (acide ascorbique) ou comme arômes (acide propionique) dans une grande diversité de produits destinés à la consommation humaine (aliments et boissons) (Zhou et al., 2016). Le niveau et la nature des acides organiques présents dans les aliments et les boissons fournissent des informations pertinentes pour surveiller les processus de fermentation, contrôler les étapes de production, de stockage et de distribution ou identifier les tentatives de falsification. Plus précisément pour cet objectif, des méthodes analytiques doivent être continuellement développées et appliquées afin d'identifier et de quantifier les quantités de différents acides présents dans les aliments et les boissons. L'industrie des boissons (jus et boissons) est l'une des industries les plus contrôlées et réglementées en termes de composition et d'authenticité des produits.

Les acides carboxyliques ont également un rôle important dans les domaines médicaux. Puisque, ils sont des métabolites intermédiaires de tous les grands groupes de composants cellulaires organiques, il a été prouvé à plusieurs reprises que leur présence en excès dans divers fluides du corps humain est liée à la manifestation de certaines maladies. Les acides organiques sont des indicateurs de diverses erreurs innées du métabolisme des protéines. La quantification des niveaux d'acides organiques dans les fluides corporels peut fournir des informations utiles dans les domaines critiques du métabolisme: métabolisme des neurotransmetteurs, fonction gastro-intestinale, énergie cellulaire et métabolisme mitochondrial, et équilibre acide aminé/acide organique dans le but d'un diagnostic précoce de diverses maladies (Chalmers et Lawson, 1982).

En outre, les acides carboxyliques sont également utilisés dans une grande variété d'applications comme ingrédients dans les cosmétiques. Une classe d'acides organiques avec une contribution importante dans le domaine cosmétique sont les alpha-hydroxyacides (AHA). Les acides citrique, malique, tartrique, lactique et glycolique font partie de cette catégorie et sont largement utilisés dans les cosmétiques à des fins telles que débloquer/nettoyer les pores, améliorer la texture de la peau,

blanchir, antirides ou traitement de l'acné (Yu et Van Scott, 2004). De plus, dans l'industrie cosmétique, les acides gras représentent la classe des acides carboxyliques reconnus pour leur utilité depuis que leurs sels hydrosolubles (savons) ont été utilisés comme nettoyeurs depuis l'antiquité et comme tensioactifs les plus utiles (Lukic et al., 2016).

De plus, les acides carboxyliques sont également utilisés dans les autres industries, par exemple, dans la production de polymères (production de nylon par les acides adipique, subérique), de biopolymères (l'acide pimelique), de revêtement, d'adhésifs, de plastifiants, de lubrifiant.

Il y a encore d'autre application que nous ne traiterons pas dans ce chapitre. En conclusion, de l'alimentation à la médecine, du corps humain à la terre et à l'environnement, la production, la destruction, l'absorption ou la libération de ces composés montrent un fort impact sur tous les processus/réactions en cours.

### *3.6.3. Acides carboxyliques dans l'atmosphère*

Les études récentes suggèrent que les acides carboxyliques sont l'une des classes dominantes des composés organiques trouvés dans des différentes phases de l'atmosphère. Ces acides en particulier l'acide formique et l'acide acétique jouent aussi un rôle majeur, avec les acides nitrique et sulfurique, dans l'acidité de précipitations observées dans les zones urbaines et rurales (Gillett et al., 1990; Kawamura et Kaplan, 1983). Certaines études ont également montré la présence des acides carboxyliques dans les échantillons de brouillard, de rosée, et de neige ainsi que dans les aérosols urbains et marins (Kawamura et al., 1996; Pierson et Brachaczek, 1990). Contrairement aux données en phases condensées (particules), la mesure des acides carboxyliques dans la phase gazeuse ont été relativement peu étudié et ces mesures sont faites principalement dans les zones de sources biogéniques supposées dans les tropiques (Hartmann et al., 1991, 1989; Sanhueza et al., 1992).

La connaissance des sources d'acides carboxyliques est actuellement bien reconnue. Les sources possibles de ces acides incluent l'émission directe à l'atmosphère via des activités anthropogéniques ou biogéniques et l'oxydation photochimique de précurseur en phase gazeuse ou aqueuse. (Calvert et Stockwell, 1983; Chameides et Davis, 1983; Jacob et Wofsy, 1988). En dehors des cétoacides qui se photolysent rapidement en contact au soleil (Grosjean, 1991), les acides carboxyliques ont une faible réactivité dans l'atmosphère, leur élimination par la réaction chimique dans la phase gazeuse est donc négligeable. Les dépôts secs et humides sont les principaux phénomènes qui permettent de se débarrasser des acides carboxyliques dans l'atmosphère.

En phase gazeuse, les acides carboxyliques de plus faibles masses molaires ( $C_1$ - $C_{10}$ ) ont été détectés dans l'atmosphère en plus grandes quantités que ceux à grande masse molaire, en particulier dans les atmosphères urbaines polluées. Il existe de nombreuses études qui ont reporté des concentrations des acides dans l'atmosphère, par exemple, une étude des concentrations d'acides organiques ( $C_1$ - $C_{10}$ ) dans l'air de Los Angeles (Kawamura et Kaplan, 1987), des mesures de concentrations atmosphériques en milieu rural impactés par la pollution du Tokyo Bay métropolitain (Satsumabayashi et al., 1989) et la mesure de la concentration atmosphérique en acide piruvique en milieu tropical (forêt amazonienne) (Talbot et al., 1990). Du fait de la présence de deux groupes carboxyles, les acides dicarboxyliques sont moins volatils et sont principalement présents dans la phase particulaire de l'atmosphère. Concernant les concentrations atmosphériques des acides dicarboxyliques, Kawamura et Kaplan (1987) ont mesuré les concentrations des  $C_2$ - $C_{10}$  dans l'atmosphère de Los Angeles. Ils ont constaté que l'acide oxalique était l'espèce dominante, suivie

des acides succinique, malonique, maléique, adipique et phtalique. Ces diacides étaient principalement associés à des particules, cependant, une mince fraction de ces composés a été échantillonnée en phase vapeur, suggérant la possibilité que certains diacides de faible masse moléculaire puissent se partager entre les deux phases.

Pour les effets sanitaire, les acides carboxyliques sont moins toxiques par rapport les autres familles d'OCSVs. Par exemple, les acides dicarboxyliques sont des composants hydrosolubles importants dans des aérosols atmosphériques. L'acide succinique, adipique et glutarique peut être nocif s'il est inhalé, avalé ou absorbé par la peau. Tous ces acides seuls ou en combinaison ne présentent aucun effet mutagène.

## 4. Conclusion

Certains composés organiques semi-volatiles (COSV) fait partie les polluants atmosphériques. Plusieurs familles de COSVs sont toxiques pour les santé humaines et l'environnement, ce qui peut induire l'effet aigu et l'effet chronique après l'exposition de ces composés par. La source globale des émissions de ces composés est principalement liée à l'activité humaine plus tôt que l'activité naturel ; tels que les processus de combustion est la source principale et très important pour les plupart de composés contaminés dans l'air, par exemple la combustion de carburant par le secteur transport, la combustion de chauffage domestique en bois ou en charbon par le secteur résidentiel/tertiaire... Lorsque, ces polluants sont émis dans l'air par les activités anthropogénique et certains processus naturels, le contrôle des dispersions des COSVs dans l'atmosphère est difficile, donc la surveillance de leur présence et de leurs concentrations des COSVs dans l'air est nécessaire. Dans cette étude, il a été choisi d'étudier 311 composés qui peuvent être présents dans l'environnement incluant 145 pesticides non organochlorés et OCPs ciblées (herbicide, insecticides, fongicides) 16 HAPs, 22 PCBs, 64 phénols, 24 amines aromatiques et 40 acides (acides dicarboxyliques (C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>) et acides dicarboxyliques (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>). Le chapitre suivant sera consacré aux techniques d'échantillonnages des composés organiques semi volatils dans l'atmosphère.

## Références

- AFSSA, 2007. Agence Française de sécurité des produits alimentaires [Online] Available at <https://www.anses.fr/fr>
- Ahlborg, U.G., Thunberg, T.M., Spencer, H.C., 1980. Chlorinated Phenols: Occurrence, Toxicity, Metabolism, And Environmental Impact. *CRC Critical Reviews in Toxicology* 7, 1–35. <https://doi.org/10.3109/10408448009017934>
- Alagić, S.Č., Jovanović, V.P.S., Mitić, V.D., Cvetković, J.S., Petrović, G.M., Stojanović, G.S., 2016. Bioaccumulation of HMW PAHs in the roots of wild blackberry from the Bor region (Serbia): Phytoremediation and biomonitoring aspects. *Science of The Total Environment* 562, 561–570. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.063>
- Arbuckle, T.E., Sever, L.E., 1998. Pesticide Exposures and Fetal Death: A Review of the Epidemiologic Literature. *Critical Reviews in Toxicology* 28, 229–270. <https://doi.org/10.1080/10408449891344218>
- Armstrong, B., Hutchinson, E., Fletcher, T., Great Britain, Health and Safety Executive, 2003. Cancer risk following exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a meta-analysis. HSE Books, Sudbury.

- Armstrong, J.L., Yost, M.G., Fenske, R.A., 2014. Development of a passive air sampler to measure airborne organophosphorus pesticides and oxygen analogs in an agricultural community. *Chemosphere* 111, 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.064>
- Aubertot, J.-N., Barbier, J.-M., Carpentier, A., Gril, J.-N., Guichard, L., Lucas, P., Savary, S., Voltz, M., 2007. Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux. Expertise scientifique collective Inra-Cemagref (décembre 2005).
- Besombes, J., Maître, A., Patissier, O., Marchand, N., Chevron, N., Stoklov, M., Masclet, P., 2001. Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00399-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00399-5)
- Beyer, A., Biziuk, M., 2008. Applications of sample preparation techniques in the analysis of pesticides and PCBs in food. *Food Chemistry* 108, 669–680. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.11.024>
- Bouvier, G., Blanchard, O., Momas, I., Seta, N., 2006. Environmental and biological monitoring of exposure to organophosphorus pesticides: application to occupationally and non-occupationally exposed adult populations. *J Expo Sci Environ Epidemiol* 16, 417–426. <https://doi.org/10.1038/sj.jes.7500473>
- Calvert, J.G., Stockwell, W.R., 1983. Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry. *Environ. Sci. Technol.* 17, 428A-443A. <https://doi.org/10.1021/es00115a727>
- Calvet, R., Barriuso, E., Bedos, C., Benoit, P., Charnay, M.-P., Coquet, Y., 2005. Les pesticides dans les sols. Conséquences agronomiques et environnementales. France Agricole.
- Carbone, C., Astorga, C., Larsen, B., Perrone, M., Bolzacchini, E., Gianelle, V., 2005. Sources for Phenols and Cresols in Urban Ambient Air, Milan (Italy).
- Carpenter, H.M., Bender, R.C., Buhler, D.R., 1985. Absorption, metabolism and excretion of 2- and 4-chlorophenol in rats. *Toxicology* 5, 109.
- Cautreels, W., Van Cauwenberghe, K., Guzman, L.A., 1977. Comparison between the organic fraction of suspended matter at a background and an urban station. *Science of The Total Environment* 8, 79–88. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(77\)90063-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(77)90063-8)
- Chahal, H., 2013. Etude du comportement hydromécanique des sédiments pollués par les PCB en interaction avec les géomatériaux pour un stockage hors site (phdthesis). INSA de Lyon.
- Chalmers, R.A., Lawson, A.M., 1982. Organic acids in physiological fluids other than urine and blood, in: *Organic Acids in Man*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 196–203. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-5778-7\\_8](https://doi.org/10.1007/978-94-009-5778-7_8)
- Chameides, W.L., Davis, D.D., 1983. Aqueous-phase source of formic acid in clouds. *Nature* 304, 427–429. <https://doi.org/10.1038/304427a0>
- Chan, C.H., Perkins, L.H., 1989. Monitoring of Trace Organic Contaminants in Atmospheric Precipitation. *Journal of Great Lakes Research* 15, 465–475. [https://doi.org/10.1016/S0380-1330\(89\)71502-1](https://doi.org/10.1016/S0380-1330(89)71502-1)
- Chu, I., Poon, R., Yagminas, A., Lecavalier, P., Håkansson, H., Valli, V.E., Kennedy, S.W., Bergman, Å., Seegal, R.F., Feeley, M., 1998. Subchronic toxicity of PCB 105 (2,3,3',4,4'-pentachlorobiphenyl) in rats. *Journal of Applied Toxicology* 18, 285–292. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1263\(199807/08\)18:4<285::AID-JAT510>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1263(199807/08)18:4<285::AID-JAT510>3.0.CO;2-9)
- Chu, I., Villeneuve, D.C., Yagminas, A., Lecavalier, P., Poon, R., Feeley, M., Kennedy, S.W., Seegal, R.F., Håkansson, H., Ahlborg, U.G., Valli, V.E., Bergman, Å., 1996. Toxicity of 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl in Rats: Effects Following 90-Day Oral Exposure. *Journal of Applied Toxicology* 16, 121–128. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1263\(199603\)16:2<121::AID-JAT320>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1263(199603)16:2<121::AID-JAT320>3.0.CO;2-G)

- CITEPA, 2019. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – Format Secten.
- CITEPA, 2021. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – Format Secten.
- Clausen, P.A., Wolkoff, P., 1997. Evaluation of automatic thermal desorption–capillary GC for determination of semivolatile organic compounds (SVOCs) in indoor air. *Journal of High Resolution Chromatography* 20, 99–108. <https://doi.org/10.1002/jhrc.1240200210>
- Eisenreich, S.J., Looney, B.B., Thornton, J.D., 1981. Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem. *Environ. Sci. Technol.* 15, 30–38. <https://doi.org/10.1021/es00083a002>
- Errami, M., 2012. Devenir atmosphérique de bupirimate et transfert de ses métabolites (les diazines) dans l’atmosphère, sa dissipation dans les fruits de tomate et sa dégradation électrochimique (These de doctorat). Reims.
- Farquharson, M.E., Gage, J.C., Northover, J., 1958. The Biological Action of Chlorophenols. *British Journal of Pharmacology and Chemotherapy* 13, 20–24. <https://doi.org/10.1111/j.1476-5381.1958.tb00184.x>
- Fattore, E., Fanelli, R., Dellatte, E., Turrini, A., Domenico, A. di, 2008. Assessment of the dietary exposure to non-dioxin-like PCBs of the Italian general population. *Chemosphere* 73, S278–S283. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.12.040>
- Ge, X., Wexler, A.S., Clegg, S.L., 2011. Atmospheric amines – Part I. A review. *Atmospheric Environment* 45, 524–546. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.10.012>
- Gillett, R.W., Ayers, G.P., Noller, B.N., 1990. Rainwater acidity at Jabiru, Australia, in the wet season of 1983/84. *Science of The Total Environment* 92, 129–144. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(90\)90325-O](https://doi.org/10.1016/0048-9697(90)90325-O)
- Grosjean, D., 1991. Atmospheric fate of toxic aromatic compounds. *Science of The Total Environment, An Honour Volume For Eric I. Hamilton* 100, 367–414. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(91\)90386-S](https://doi.org/10.1016/0048-9697(91)90386-S)
- Grosjean, Daniel., 1985. Reactions of o-cresol and nitroresol with nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) in sunlight and with ozone-nitrogen dioxide mixtures in the dark. *Environ. Sci. Technol.* 19, 968–974. <https://doi.org/10.1021/es00140a014>
- Guéguen, F., Stille, P., Millet, M., 2012. Persistent organic pollutants in the atmosphere from urban and industrial environments in the Rhine Valley: PCBs, PCDD/Fs. *Environmental science and pollution research international* 20. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1328-8>
- Hartmann, W.R., Andreae, M.O., Helas, G., 1989. Measurements of organic acids over central Germany. *Atmospheric Environment (1967)* 23, 1531–1533. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(89\)90412-5](https://doi.org/10.1016/0004-6981(89)90412-5)
- Hartmann, W.R., Santana, M., Hermoso, M., Andreae, M.O., Sanhueza, E., 1991. Diurnal cycles of formic and acetic acids in the northern part of the Guayana shield, Venezuela. *J Atmos Chem* 13, 63–72. <https://doi.org/10.1007/BF00048100>
- Holzke, C., Dindorf, T., Kesselmeier, J., Kuhn, U., Koppmann, R., 2006. Terpene emissions from European beech (shape *Fagus sylvatica*-L.): Pattern and Emission Behaviour Over two Vegetation Periods. *J Atmos Chem* 55, 81–102. <https://doi.org/10.1007/s10874-006-9027-9>
- Hoyau, V., Laffrezo, J.L., Garrigues, Ph., Clain, M.P., Masclet, P., 1996. Deposition of Aerosols in Polar Regions-Contamination of the Ice Sheet by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Polycyclic Aromatic Compounds* 8, 35–44. <https://doi.org/10.1080/10406639608048332>
- IARC, 2015. Monographies du CIRC sur l’évaluation de Cancérogénicité pour l’homme 1–112.

- Ineris, 2005, Institut national de l'évaluation des risques industriels. Fiche 2,4 Dichlorophénol. 2005. 35 p. [www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2768](http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2768)
- Jacob, D.J., Wofsy, S.C., 1988. Photochemical Production of Carboxylic Acids in a Remote Continental Atmosphere, in: Unsworth, M.H., Fowler, D. (Eds.), *Acid Deposition at High Elevation Sites*, NATO ASI Series. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 73–92. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-3079-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-94-009-3079-7_3)
- Ji, D., Gao, W., Zhang, J., Morino, Y., Zhou, L., Yu, P., Li, Y., Sun, J., Ge, B., Tang, G., Sun, Y., Wang, Y., 2016. Investigating the evolution of summertime secondary atmospheric pollutants in urban Beijing. *Science of The Total Environment* 572, 289–300. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.153>
- Joseph, K.T., Browner, R.F., 1980. Analysis of particulate combustion products of polyurethane foam by high performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chem.* 52, 1083–1085. <https://doi.org/10.1021/ac50057a020>
- Kailasa, S., Wu, H.-F., Huang, S.-D., 2013. Recent Developments on Mass Spectrometry for the Analysis of Pesticides in Wastewater, in: Garca Einschlag, F.S. (Ed.), *Waste Water - Treatment Technologies and Recent Analytical Developments*. InTech. <https://doi.org/10.5772/51929>
- Kaur, R., Mavi, G.K., Raghav, S., Khan, I., 2019. Pesticides Classification and its Impact on Environment. *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci* 8, 1889–1897. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2019.803.224>
- Kawamura, K., Kaplan, I., 1983. Organic compounds in the rainwater of Los Angeles. *Environmental science & technology* 17, 497–501. <https://doi.org/10.1021/es00114a011>
- Kawamura, K., Kasukabe, H., Barrie, L.A., 1996. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations. *Atmospheric Environment, Joint 8th CAGCP and 2nd IGAC Conference on Global Atmospheric Chemistry* 30, 1709–1722. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00395-9](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00395-9)
- Kawamura, Kimitaka., Kaplan, I.R., 1987. Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air. *Environ. Sci. Technol.* 21, 105–110. <https://doi.org/10.1021/es00155a014>
- Keith, L.H., Telliard, W.A., 1979. Priority Pollutants: I. A Perspective View. *Environmental Science and Technology* 13, 416–23.
- Le Roux, G., Pourcelot, L., Masson, O., Duffa, C., Vray, F., Renaud, P., 2008. Aerosol deposition and origin in French mountains estimated with soil inventories of 210Pb and artificial radionuclides. *Atmospheric Environment* 42, 1517–1524. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.083>
- Lebedev, A.T., Mazur, D.M., Polyakova, O.V., Kosyakov, D.S., Kozhevnikov, A.Y., Latkin, T.B., Andreeva Yu, I., Artaev, V.B., 2018. Semi volatile organic compounds in the snow of Russian Arctic islands: Archipelago Novaya Zemlya. *Environmental Pollution* 239, 416–427. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.009>
- Leuenberger, C., Czuczwa, J., Tremp, J., Giger, W., 1988. Nitrated phenols in rain: Atmospheric occurrence of phytotoxic pollutants. *Chemosphere* 17, 511–515. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(88\)90026-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(88)90026-4)
- Lichiheb, N., Bedos, C., Personne, E., Barriuso Benito, E., 2015. Synthèse des connaissances sur le transfert des pesticides vers l'atmosphère par volatilisation depuis les plantes. *Pollution Atmosphérique : climat, santé, société* PAGE HTML.
- Lukic, M., Pantelic, I., Savic, S., 2016. An Overview of Novel Surfactants for Formulation of Cosmetics with Certain Emphasis on Acidic Active Substances. *Tenside Surfactants Detergents* 53, 7–19. <https://doi.org/10.3139/113.110405>
- Lüttke, J., Levsen, K., Acker, K., Wieprecht, W., Möller, D., 1999. Phenols and Nitrated Phenols in Clouds at Mount Brocken. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 74, 69–89. <https://doi.org/10.1080/03067319908031417>

- Lüttke, J., Scheer, V., Levsen, K., Wunsch, G., Neil Cape, J., Hargreaves, K.J., Storeton-West, R.L., Acker, K., Wieprecht, W., Jones, B., 1997. Occurrence and formation of nitrated phenols in and out of cloud. *Atmospheric Environment, The Great Dun Fell Cloud Experiment 1993, Eurotrac sub-project Ground-based Cloud Experiment (GCE)* 31, 2637–2648. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(96\)00229-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00229-4)
- Manzetti, S., van der Spoel, E.R., van der Spoel, D., 2014. Chemical Properties, Environmental Fate, and Degradation of Seven Classes of Pollutants. *Chem. Res. Toxicol.* 27, 713–737. <https://doi.org/10.1021/tx500014w>
- Martinez, A., Spak, S., Petrich, N., Hu, D., Carmichael, G., Hornbuckle, K., 2015. Atmospheric dispersion of PCB from a contaminated Lake Michigan harbor. *Atmospheric Environment* 122, 791–798. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.040>
- McFarland, V.A., Clarke, J.U., 1989. Environmental occurrence, abundance, and potential toxicity of polychlorinated biphenyl congeners: considerations for a congener-specific analysis. *Environmental Health Perspectives* 81, 225–239.
- Miguel, A.H., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Hering, S.V., 1998. On-Road Emissions of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 32, 450–455. <https://doi.org/10.1021/es970566w>
- Mihats, D., Moche, W., Prean, M., Rauscher-Gabernig, E., 2015. Dietary exposure to non-dioxin-like PCBs of different population groups in Austria. *Chemosphere* 126, 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.006>
- Multigner, L., 2005. Effets retardés des pesticides sur la santé humaine. *Environnement, Risques & Santé* 4, 187–194.
- Ngwabie, N.M., 2007. Volatile organic compound emission and other trace gases from selected animal buildings. *Landbauforschung Völkenrode* 12.
- Nikolaou, K., Masclet, P., Mouvier, G., 1984. Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere--a critical review. *Science of the total environment*.
- Nojima, K., Kawaguchi, A., Ohya, T., Kanno, S., Hirobe, M., 1983. Studies on Photochemical Reaction of Air Pollutants. X. Identification of Nitrophenols in Suspended Particulates. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* 31, 1047–1051. <https://doi.org/10.1248/cpb.31.1047>
- Organisation mondiale de la santé, 1987. Les chlorophénols 6.
- Paasivirta, J., Heinola, K., Humppi, T., Karjalainen, A., Knuutinen, J., Mäntykoski, K., Paukku, R., Piilola, T., Surma-Aho, K., Tarhanen, J., Welling, L., Vihonen, H., Särkkä, J., 1985. Polychlorinated phenols, guaiacols and catechols in environment. *Chemosphere* 14, 469–491. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(85\)90241-3](https://doi.org/10.1016/0045-6535(85)90241-3)
- Palmiotto, G., Pieraccini, G., Moneti, G., Dolara, P., 2001. Determination of the levels of aromatic amines in indoor and outdoor air in Italy. *Chemosphere* 43, 355–361. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00109-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00109-0)
- Passatore, L., Rossetti, S., Juwarkar, A.A., Massacci, A., 2014. Phytoremediation and bioremediation of polychlorinated biphenyls (PCBs): State of knowledge and research perspectives. *Journal of Hazardous Materials* 278, 189–202. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.051>
- Patel, A.B., Shaikh, S., Jain, K.R., Desai, C., Madamwar, D., 2020. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Toxicity, and Remediation Approaches. *Front Microbiol* 11, 562813. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.562813>

- Péan, S., 2012. Effets des polluants organiques persistants sur le comportement des poissons (These de doctorat). La Rochelle.
- Pierson, W.R., Brachaczek, W.W., 1990. Dew Chemistry and Acid Deposition in Glendora, California, During the 1986 Carbonaceous Species Methods Comparison Study. *Aerosol Science and Technology* 12, 8–27. <https://doi.org/10.1080/02786829008959320>
- Pies, C., Hoffmann, B., Petrowsky, J., Yang, Y., Ternes, T.A., Hofmann, T., 2008. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. *Chemosphere* 72, 1594–1601. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.021>
- Porta, M., Zumeta, E., 2002. Implementing the Stockholm Treaty on Persistent Organic Pollutants. *Occup Environ Med* 59, 651–652. <https://doi.org/10.1136/oem.59.10.651>
- Prouvost, H., Declercq, C., 2005. Exposition aux pesticides dans la région : apports du programme PHYTO AIR. ORS - Nord Pas de Calais.
- Ravindra, K., Sokhi, R., Vangrieken, R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42, 2895–2921. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>
- Roberts, J.W., Wallace, L.A., Camann, D.E., Dickey, P., Gilbert, S.G., Lewis, R.G., Takaro, T.K., 2009. Monitoring and Reducing Exposure of Infants to Pollutants in House Dust, in: Whitacre, D.M. (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Vol 201, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer US, Boston, MA, pp. 1–39. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0032-6\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0032-6_1)
- Rosenberg, C., 1984. Direct determination of isocyanates and amines as degradation products in the industrial production of polyurethane-coated wire. *Analyst* 109, 859–866. <https://doi.org/10.1039/AN9840900859>
- Rudel, R.A., Camann, D.E., Spengler, J.D., Korn, L.R., Brody, J.G., 2003. Phthalates, Alkylphenols, Pesticides, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Other Endocrine-Disrupting Compounds in Indoor Air and Dust. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4543–4553. <https://doi.org/10.1021/es0264596>
- Sahoo, B.M., Ravi Kumar, B.V.V., Banik, B.K., Borah, P., 2020. Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs): Structures, Synthesis and their Biological Profile. *Curr Org Synth* 17, 625–640. <https://doi.org/10.2174/1570179417666200713182441>
- Sanhueza, E., Santana, M., Hermoso, M., 1992. Gas- and aqueous-phase formic and acetic acids at a tropical cloud forest site. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 26, 1421–1426. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90127-7](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90127-7)
- Sanusi, A., 1999. Gas–particle partitioning of pesticides in atmospheric samples. *Atmospheric Environment* 33, 4941–4951. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00275-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00275-7)
- Satsumabayashi, H., Kurita, H., Yokouchi, Y., Ueda, H., 1989. Mono- and di-carboxylic acids under long-range transport of air pollution in central Japan. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 41, 219–229. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v41i3.15073>
- Scheyer, A., 2004. Développement d’une méthode d’analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuses, particulaire et liquide de l’atmosphère : Application à l’étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l’air et dans les eaux de pluie. undefined.
- Schmeltz, Irwin., Hoffmann, Dietrich., 1977. Nitrogen-containing compounds in tobacco and tobacco smoke. *Chem. Rev.* 77, 295–311. <https://doi.org/10.1021/cr60307a001>
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 3rd Edition. ed. Wiley–Blackwell, Hoboken, New Jersey.

- Talbot, R., Andreae, M., Berresheim, H., Jacob, D., Beecher, K., 1990. Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over Central Amazonia: 2. Wet Season. *J. Geophys. Res.*, v.95, 16,799-16,811 (1990) 95. <https://doi.org/10.1029/JD095iD10p16799>
- Tong, H.Y., Shore, D.L., Karasek, F.W., Helland, P., Jellum, E., 1984. Identification of organic compounds obtained from incineration of municipal waste by high-performance liquid chromatographic fractionation and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 285, 423–441. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)87784-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)87784-0)
- Transalpair, 2013. L'air et la pollution, collaboration france-suisse-italie. <http://transalpair.eu/publication>
- US EPA, 1984, United States Environmental Protection Agency [Online] Available at <https://www3.epa.gov/>
- US EPA, 2015, United States Environmental Protection Agency [Online] Available at <https://www3.epa.gov/>
- Valcke, M., Samuel, O., Bouchard, M., Dumas, P., Belleville, D., Tremblay, C., 2006. Biological monitoring of exposure to organophosphate pesticides in children living in peri-urban areas of the Province of Quebec, Canada. *Int Arch Occup Environ Health* 79, 568–577. <https://doi.org/10.1007/s00420-006-0085-8>
- Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A.T., Brunström, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J.P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S.W., Kubiak, T., Larsen, J.C., van Leeuwen, F.X., Liem, A.K., Nolt, C., Peterson, R.E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillitt, D., Tysklind, M., Younes, M., Waern, F., Zacharewski, T., 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ Health Perspect* 106, 775–792.
- Viau, A.C., Studak, S.M., Karasek, F.W., 1984. Comparative analysis of hazardous compounds on fly-ash from municipal waste incineration by gas chromatography/mass spectrometry. *Can. J. Chem.* 62, 2140–2145. <https://doi.org/10.1139/v84-366>
- Villa, A.-F., Conso, F., 2004. Amines aromatiques. *EMC - Toxicologie-Pathologie* 1, 161–177. <https://doi.org/10.1016/j.emctp.2004.06.003>
- Voet, D., 1998. *biochimie*, 2nd ed, De Boeck Universite.
- Wang, D., Yang, M., Jia, H., Zhou, L., Li, Y., 2008. Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and air of Dalian areas, China: an assessment of soil–air exchange. *J. Environ. Monit.* 10, 1076–1083. <https://doi.org/10.1039/B805840G>
- Weschler, C.J., Nazaroff, W.W., 2008. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *ATMOS ENVIRON* 42, 9018–9040. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.052>
- WHO (Ed.), 2000. Air quality guidelines for Europe, 2nd ed. ed, WHO regional publications. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.
- Whyatt, R.M., Rauh, V., Barr, D.B., Camann, D.E., Andrews, H.F., Garfinkel, R., Hoepner, L.A., Diaz, D., Dietrich, J., Reyes, A., Tang, D., Kinney, P.L., Perera, F.P., 2004. Prenatal Insecticide Exposures and Birth Weight and Length among an Urban Minority Cohort. *Environmental Health Perspectives* 112, 1125–1132. <https://doi.org/10.1289/ehp.6641>
- Wilson, A.M., Salloway, J.C., Wake, C.P., Kelly, T., 2004. Air pollution and the demand for hospital services: a review. *Environment International* 30, 1109–1118. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.01.004>
- Wilson, N.K., Strauss, W.J., Iroz-Elardo, N., Chuang, J.C., 2010. Exposures of preschool children to chlorpyrifos, diazinon, pentachlorophenol, and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over 3 years from 2003 to 2005: A longitudinal model. *J Expo Sci Environ Epidemiol* 20, 546–558. <https://doi.org/10.1038/jes.2009.45>
- Yu, R.J., Van Scott, E.J., 2004. Alpha-hydroxyacids and carboxylic acids. *Journal of Cosmetic Dermatology* 3, 76–87. <https://doi.org/10.1111/j.1473-2130.2004.00059.x>

Zhou, L., Liu, W., Xiong, Z., Zou, L., Chen, J., Liu, J., Zhong, J., 2016. Different modes of inhibition for organic acids on polyphenoloxidase. *Food Chemistry* 199, 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.12.034>

## Chapitre 2 : Méthodes de prélèvement des échantillons atmosphériques et mise en place de la campagne d'échantillonnage

### 1. Prélèvements atmosphériques

#### 1.1. Echantillonnage actif de l'air (AAS)

L'AAS est la technique d'échantillonnage de l'air la plus répandue. Cette technique est munie d'une pompe fonctionnant à un débit bien défini permettant le passage d'une quantité d'air spécifique à travers un filtre puis un adsorbant, dans le cas d'un prélèvement simultané de la phase particulaire et de la phase gazeuse. Le filtre peut être constitué en quartz, en fibre de verre (GFF) ou plus rarement en téflon, tandis que les adsorbants les plus courants sont la mousse de polyuréthane (PUF) et la résine XAD-2® (Tuduri et al., 2012). Cette technique permet de collecter séparément et simultanément les polluants particulaires piégés sur le filtre et les polluants gazeux sur l'adsorbant. Concernant la phase particulaire, si des informations spécifiques sur la répartition granulométrique sont nécessaires, la tête de prélèvement de l'échantillonneur peut être équipée d'un impacteur (Figure 2.1 en bas) permettant de discriminer les particules en fonction de leur taille et ne piéger que les matières particulaire (PM) dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) ou inférieur à 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ). Cela peut être intéressant lorsque l'on veut étudier l'effet sanitaire des polluants mesurés est, car les  $\text{PM}_{2,5}$  sont les particules qui pénètrent le plus profondément dans le système respiratoire. Lorsqu'aucune discrimination n'est faite, l'échantillonnage est appelé TSP (Particules totales en suspension).

Selon le débit, l'AAS est réparti entre des systèmes de pompage à grand volume (HVS) et des systèmes de pompage à bas volume (LVS). L'échantillonnage d'air HVS a un débit généralement compris entre 15 et 90  $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ , tandis que LVS a un débit compris entre 0,5 et 3  $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ . Les HVS sont généralement utilisés pour l'échantillonnage de courte durée ou sur une journée par exemple et ils peuvent donner des informations sur une période ou sur une situation précise (Morville et al., 2004; Tsapakis et Stephanou, 2005). Les LVS génèrent des durées d'échantillonnage plus longues qui peuvent durer jusqu'à deux semaines (Association française de normalisation., 2007). En conséquence, les LVS sont moins sensibles aux variations temporelles de la concentration dans l'air et ils sont utilisés pour surveiller la pollution de l'air ambiant sur des pas de temps d'une semaine en général.

L'AAS a été utilisés pour l'analyse de plusieurs types de polluants organiques comme les HAPs (Iakovides et al., 2021; Zhang et al., 2021), les PCBs (Milun et al., 2016; Sun et al., 2007) et les pesticides (Li et al., 2020). De plus, l'échantillonnage actif présente plusieurs avantages qui lui permettent d'être utilisé en continu. L'avantage de cet échantillonneur est de connaître la quantité d'air exacte qui a traversé les pièges ce qui permet de calculer précisément les concentrations des polluants dans l'air. De plus, il permet de quantifier séparément les polluants dans les phases gazeuse et particulaire en permettant d'étudier les distributions des composés dans les deux phases. Enfin, il est automatisé ce qui peut permettre de comparer les résultats obtenus avec les données météorologiques, en le programment.



Figure 2.1 : Exemple de préleveur Partisol Plus<sup>®</sup> sur support (en haut à droite). Raccord préleveur/cartouche (en haut au milieu). Cartouche Chemcomb<sup>®</sup> (en haut à gauche) et Intérieur de la cartouche (en bas) (Bertrand et Pierre, 2015)

Néanmoins, ces échantillonneurs présentent certains inconvénients qui limitent le cadre de leur utilisation. Tout d'abord, ils sont coûteux et leur entretien régulier est nécessaire. Ils nécessitent une source électrique et ils sont bruyants ce qui peut limiter leur emplacement et donc influencer et limiter le choix du site d'échantillonnage (Harner et al., 2006; Schummer et al., 2012).

Du fait de ces inconvénients, un système alternatif appelé « échantillonneur passif » a été développé. L'échantillonnage passif constitue une méthode simple, facile d'utilisation et peu onéreuse, pour étudier les variations de niveaux de concentrations en polluants organiques semi-volatils dans l'atmosphère.

## 1.2. Echantillonnage passif de l'air (PAS)

### 1.2.1. Généralités

Le PAS est basé sur la libre circulation des molécules d'analytes entre l'atmosphère et le support d'échantillonnage. Ce système de prélèvement ne contient qu'un adsorbant (en tube ou galette) placé dans une protection à l'endroit où l'on veut faire la mesure. Un flux d'analytes circule librement à travers cet adsorbant (Figure 2.2) et les molécules sont adsorbées par le milieu en raison des différences de potentiel chimiques entre les deux milieux. Ces analytes sont ensuite accumulés jusqu'à atteindre un'équilibre entre les deux milieux (l'air et l'adsorbant) ou bien jusqu'à ce que l'échantillonnage soit interrompu par l'utilisateur (Górecki et Namieśnik, 2002).

Le PAS a été utilisé pour la première fois en 1927 pour l'analyse semi quantitative du monoxyde de carbone (Gordon et Lowe, 1927), puis ils ont été continuellement développés pour analyser un grand nombre de molécules. De nos jours, cette technique est déjà utilisée en routine pour le suivi de certains COVs comme les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes), le formaldéhyde et d'autres polluants primaires (NOx, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, ...) par les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA). Concernant les composés semi volatiles, l'utilisation de cette technique a été développée par Petty et al. en déployant une membrane semi-perméable (SPMDs) pour échantillonner certains composés dans un laboratoire (Petty et al., 1993) et étudier le concept de distillation globale des PCBs et leur transport atmosphérique à longue distance (Ockenden et al., 2001, 1998). Ensuite, quelques échantillonneurs passifs ont été développés comme les mousses de PUFs et la résine XAD-2<sup>®</sup>. Au cours des 25 dernières années, l'échantillonnage passif a été largement utilisée pour la surveillance de COSVs dans l'environnement tel qu'un suivi des niveaux de concentration en POPs comme les PCBs, les OCPs, les HAPs et les éthers diphenyliques polybromés (PBDE) au Royaume Uni, dans les pays scandinaves et en Amérique du Nord (Gouin et al., 2005; Jaward et al., 2004). En plus de leur application initiale de suivi des variations spatio-temporelles de la contamination atmosphérique à grande d'échelle, cet échantillonneur passif s'est élargi pour la mesure de l'exposition par inhalation aux COSVs dans l'air intérieur. Certaines applications de cette technique passive permettent aussi d'étudier les échanges de COSVs entre l'atmosphère et le sol et l'eau, et une surveillance des tendances interannuelles des niveaux de concentrations atmosphériques en COSVs.

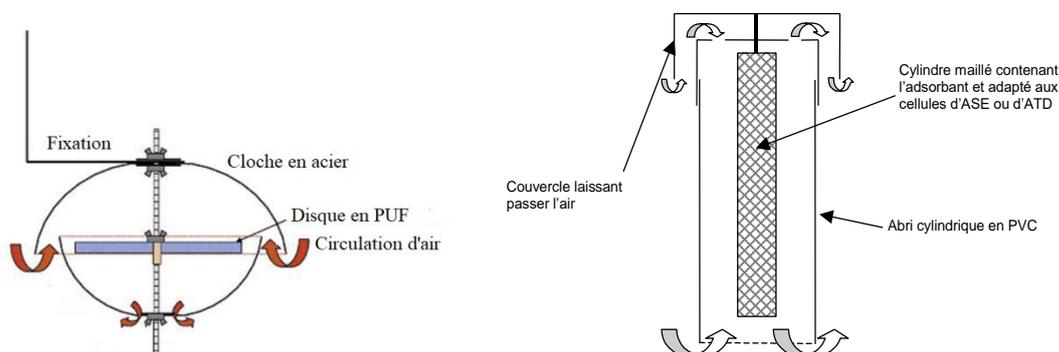


Figure 2.2 : Schéma d'un capteur passif de type PUF (à gauche) (Jaward et al., 2004) et schéma d'un capteur passif de type XAD-2<sup>®</sup> (droite) (Wania et al., 2003)

Le PAS est mieux adapté pour fournir des données spatiales dans une zone rurale ou un endroit difficile d'accès sans que l'intégration d'une source d'énergie à proximité soit possible. Bien qu'il offre une résolution temporelle inférieure à celle du AAS (par exemple, de la journée au mois plutôt que des heures ou des jours), le PAS permet la mesure de concentrations atmosphériques moyennes mensuelles et saisonnières à un moindre de coût. De plus, les PAS sont légères, silencieux, compacts et faciles à utiliser, tout en fournissant des données fiables générant ainsi de nouvelles opportunités de surveillance environnementale (Marcé et al., 2015; Wania et al., 2003).

Cependant, il n'y a pas de technique complètement parfaites, et cet échantillonneur passif présente aussi certains inconvénients qui limitent son efficacité. L'inconvénient le plus important est la difficulté de pouvoir mesurer directement les concentrations, et également sa sensibilité vis-à-vis des conditions environnementales, telles que les fluctuations de température, d'humidité et de vitesse de l'air (Marcé et al., 2015). En effet, lorsque le flux d'analytes à travers l'adsorbant n'est pas forcé par un flux, il n'y a pas de possibilité d'obtenir des données sur le volume réel d'air qui a traversé l'adsorbant, cela rend la quantification difficile car la masse de polluant mesurée sur l'échantillonneur ne peut pas être convertie directement en concentration atmosphérique. Il existe néanmoins des méthodes pour déterminer le taux d'échantillonnage des échantillonneurs passifs, soit par comparaison avec des échantillonneurs actifs, soit en utilisant des composés de référence qui sont dopés sur l'adsorbant. Mais les taux d'échantillonnage passifs peuvent changer en fonction des conditions météorologiques, notamment la vitesse du vent et, il faut donc les calculer pour chaque campagne (Moeckel et al., 2009). Les résultats fournis par ces capteurs doivent être considérés avec une incertitude plus élevée que celles qui seraient obtenues avec un échantillonneur actif. Néanmoins, ces capteurs sont intéressants car ils permettent d'obtenir facilement des renseignements sur la qualité de l'air simultanément sur plusieurs zones en parallèle. Cette technique montre généralement des taux d'échantillonnage relativement faibles, ce qui nécessite de longues périodes d'échantillonnage dans des environnements à faible niveau de polluants. Un autre problème est que si les échantillonneurs passifs actuellement utilisés sont bien adaptés pour adsorber les polluants gazeux, la fraction particulaire est mal échantillonnée. Ainsi, de nouveaux échantillonneurs ont été développés pour améliorer l'efficacité d'adsorption des particules (PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub>).

Bien que cette technique présente certains inconvénients, elle est utilisée pour quantifier des polluants dans différents types d'environnement (urbain, suburbain, rural) sur de longues périodes de temps (surveillance de l'environnement).

### ***1.2.2. Théorie de l'échantillonnage passif et détermination des débits d'échantillonnage***

La théorie de l'accumulation de polluant par le PAS, elle ne considérant que la quantité d'un analyte cible absorbé est évalué au fil du temps (t en j). Les composés organique sont chargés à partir de l'atmosphère à une taux proportionnel de la concentration dans l'air et elles sont éliminées de l'adsorbant à un taux proportionnel de la concentration dans l'adsorbant (Wania et Shunthirasingham, 2020).

$$\frac{dm_S}{dt} = V_S (k_u C_G - k_l C_S) \quad \text{Eq.1}$$

$m_S$ : Quantité d'analyte cible (mol)

$V_S$ : Volume de phase stationnaire de l'échantillonneur passif ( $m^3$ )

$C_G$  et  $C_S$ : Concentrations de l'analyte dans l'échantillon d'air et la phase stationnaire de l'échantillonneur ( $mol\ m^{-3}$ )

$k_a$  et  $k_j$ : Constantes de taux d'absorption et de perte par jour

Les constantes de taux d'absorption peuvent être dérivées en appliquant la première loi de Fick à la diffusion moléculaire de l'analyte cible à travers une couche limite d'air stagnante entourant l'adsorbant d'épaisseur  $\Delta z$  en m. La quantité d'analyte dans l'échantillonneur passif ( $\Delta m_S$ ) en mol, prise pendant son déploiement ( $\Delta t$ ), devient alors (Eq. 2).

$$\frac{\Delta m_S}{\Delta t} = \frac{DA}{\Delta z} \left( C_G - \frac{C_S}{K_{SG}} \right) = SR \left( C_G - \frac{C_S}{K_{SG}} \right) \quad \text{Eq. 2}$$

$D$ : Coefficient de diffusion gazeuse de l'analyte

$A$ : Surface de phase stationnaire exposée à l'échantillon d'air

$K_{SG}$ : Coefficient de partage phase stationnaire/air.

$SR$ : Débit d'échantillonnage

Un échange de produit chimique entre l'échantillonneur passif et l'atmosphère peut être présent dans trois phases. Au départ on peut supposer que l'absorption est linéaire, puis continue par la phase curvilinéaire et au final, s'approche de la phase d'équilibre (Figure 2.3) :

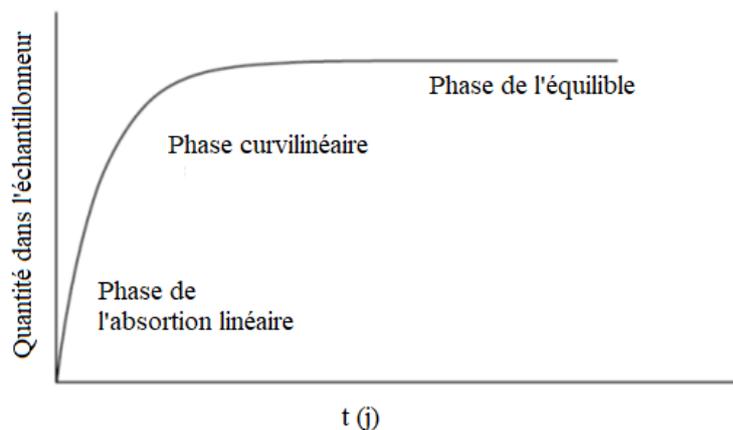


Figure 2.3 : Cinétique de sorption d'un composé sur échantillonneur passif

- la phase d'adsorption linéaire

Initialement, l'échantillonneur est propre, c'est-à-dire que  $C_S$  est très petit. Si l'adsorbant a une forte capacité d'absorption,  $K_{SG}$  est grande. Donc,  $C_S / K_{SG} \ll C_G$  et  $(C_G - C_S / K_{SG}) \sim C_G$  et eq. 2 simplifiée à Eq 3.

$$\frac{\Delta m_S}{\Delta t} = \frac{DA}{\Delta z} C_G = SR \times C_G \quad \text{Eq.3}$$

La quantité absorbée dans l'échantillonneur  $\Delta m_S$  est alors simplement le produit du taux d'échantillonnage  $SR$ , de la concentration en phase gazeuse  $C_G$  et la durée de déploiement  $\Delta t$ . Ce qui

implique que nous pouvons déduire le débit d'échantillonnage passif (SR) d'un produit chimique en divisant la quantité de  $\Delta m_s$  chimique absorbée pendant la période  $\Delta t$  par le produit de la concentration dans l'air  $C_G$  pendant cette période. Il est donc nécessaire de déterminer  $C_G$  pendant le temps où le préleveur passif est déployé.  $C_G$  est déterminé par une autre méthode, la plupart du temps à l'aide d'un échantillonnage actif.

- *la phase curvilinéaire*

Le débit d'échantillonnage n'est plus constant dans cette zone ( $C_s/K_{SG}$  n'est plus négligeable). Il est toutefois possible d'analyser quantitativement l'air si un étalonnage particulier est réalisé pour un temps donné.

- *la phase d'équilibre*

Le flux net d'analytes entre les deux phases en présence est nul. Si  $C_G$  demeure constante pendant le temps d'échantillonnage,  $C_s$  l'est aussi. L'analyse quantitative est encore théoriquement réalisable dans cette zone, mais de nombreuses précautions doivent être prises.

### 1.3. Adsorbant sélectionné

Le principe de l'échantillonnage passif repose sur l'adsorption des polluants présents dans l'air sur un support solide, ainsi son efficacité est donc conditionnée par le type d'adsorbant utilisé.

Avec un échantillonneur actif, la phase particulaire est retenue par le filtre, la phase gazeuse traverse ce filtre et les polluants présents dans cette phase vont s'adsorber sur le support solide installé sous le filtre. Il existe plusieurs types d'adsorbants comme la mousse PUF, le Tenax<sup>TM</sup>, la résine XAD-2<sup>®</sup>, la résine XAD-4<sup>®</sup>... On peut trouver dans la littérature, des tests d'efficacité des différents adsorbants. Par exemple, une comparaison des mousses PUF, des résines Tenax et XAD-2<sup>®</sup> pour le piégeage des PCBs et des OCPs a montré que la résine XAD-2<sup>®</sup> et le Tenax sont bien plus efficace que la mousse (Billings et Bidleman, 1983). Une autre étude de comparaison entre la mousses PUF, la résine XAD-2<sup>®</sup> et le Florisil<sup>TM</sup> pour des prélèvement de PCBs (Doskey et Andren, 1979) ont également montré la grande efficacité de la résine XAD-2<sup>®</sup> et son excellent rendement de piégeage.

Les adsorbants utilisés dans l'échantillonnage actif sont les mêmes que ceux utilisés en échantillonnage passif. Cependant, en échantillonnage passif, d'autres adsorbants ont été proposés pour les COSVs et ils sont constitués à partir des matériaux utilisés à l'origine pour l'échantillonnage passif de l'eau, comme les membranes semi-perméables (SPMDs). La mousse PUF est généralement façonné en disque et est protégée par des dômes en acier inoxydable, tandis que la résine XAD-2<sup>®</sup> est placée dans un tube maillé et logée dans un cylindre en PVC pour la protection contre les facteurs climatiques (Figure 2.2).

Cependant, ces types d'adsorbants ne sont adaptés que pour adsorber des polluants gazeux et, ils ne sont pas optimisés pour la collecte des particules. La mousse PUF est peu coûteuse, facile à manipuler et elle a une capacité d'adsorption raisonnablement élevée, par contre elle n'a pas une grande surface spécifique et son dôme de protection bombé rend l'accès difficile pour les grosses particules. De plus, ce dôme n'est pas assez efficace pour empêcher le vent d'influer sur la mousse, ce qui implique une variabilité élevée du débit d'échantillonnage (Jaward et al., 2004). Il existe des exemples de nouveaux échantillonneurs à base de PUF, qui améliorent l'échantillonnage des particules par dépôt sur des disques PUF, laissant cependant l'adsorbant plus exposé aux vents (Eng

et al., 2014). La résine XAD-2<sup>®</sup> a une plus grande surface spécifique que la mousse PUF et il n'existe pas de problème de variabilité du débit échantillonnage en raison de la géométrie de la protection qui est cylindrique, mais elle est moins facilement accessible et assez chère. Le fait que la résine doit être stabilisée dans un cylindre avec un maillage plus petit que le diamètre des billes de résine, est un obstacle pour l'échantillonnage des particules. De plus, les billes XAD-2<sup>®</sup> ont des pores nanoscopiques qui ne peuvent pas absorber la plupart des particules. Certaines études ont montré que les taux d'échantillonnage passifs pour des composés particuliers sont bien inférieurs à ceux des composés gazeux (Tao et al., 2007). Les résines PUF et XAD-2<sup>®</sup> sont également des matériaux hydrophobes rarement utilisés pour piéger les composés polaires. Cela limite la gamme de polluants qui peuvent être surveillés, et en particulier les pesticides.

En 2014, une mousse en carbure de silicium (SiC) greffé avec une couche de carbone dopé à l'azote (NMC@SiC<sup>®</sup>, la figure 2.4) a été introduite en tant que nouvel échantillonneur passif (Lévy et al., 2018; Pham-Huu et al., 2018). La couche de carbone dopé à l'azote (épaisseur d'environ 20 nm) est caractérisée par une surface spécifique élevée ( $> 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Ce type de matériau a donc été caractérisé par sa grande surface spécifique et le composite mélangé présente des porosités dues à la couche de carbone dopé à l'azote qui lui donne des sites de densité élevée pour l'adsorption de composés organiques. Lévy et al. ont comparé deux adsorbants ; XAD-2<sup>®</sup> et la mousse NMC@SiC<sup>®</sup> comme échantillonneurs actif et passif pour le suivi des pesticides dans l'atmosphère (Levy et al., 2020). Les résultats obtenus montrent que les deux échantillonneurs actif et passif donnent des résultats comparables, ce qui permet de supposer que l'échantillonnage passif pourrait être utilisé comme une alternative simple et peu coûteuse, à la méthode classique active, pour la surveillance des pesticides dans l'air. L'utilisation de mousses NMC@SiC<sup>®</sup> comme échantillonneur passif permet de détecter plus de molécules qu'en utilisant la résine XAD-2<sup>®</sup>, qui est actuellement l'échantillonneur le plus efficace utilisé pour adsorber les pesticides les plus volatiles. En conclusion, d'après ces résultats, la mousse NMC@SiC<sup>®</sup> paraît être un adsorbant plus efficace que la résine XAD-2<sup>®</sup> pour collecter une large gamme de pesticides dans l'air. Les débits d'échantillonnage calculé pour les deux adsorbants sont du même ordre de grandeur et comparables aux valeurs disponible dans la littérature.

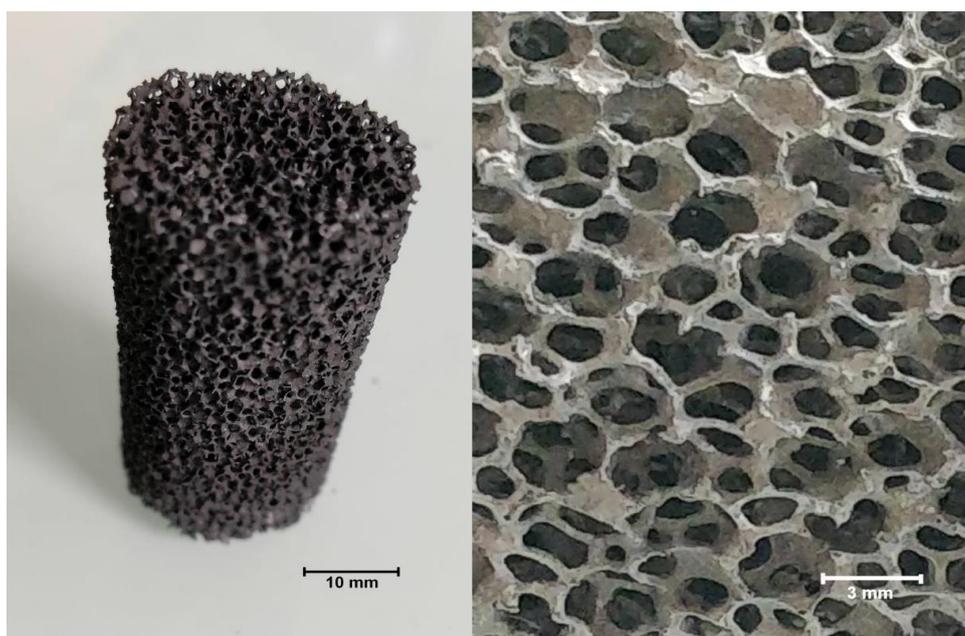


Figure 2.4 : Mousse NMC@SiC<sup>®</sup> (à gauche) et grossissement de la surface (à droite)

## 2. Mise en place d'une campagne d'échantillonnage

### 2.1. Prélèvement passif

#### 2.1.1. Sites de mesures pour le prélèvement passif

Dans cette étude, les prélèvements ont été mis en place en Alsace (nord-est de la France). Les sites étudiés sont représentatifs de topographies différentes et classés comme urbain, suburbain et rural. Cette classification se fait par la densité de la population et l'occupation des sols sur les communes. L'occupation des sols sur le territoire de la commune de chaque site échantillonné est défini par la superficie (Figure 2.5). Selon les deux paramètres classifiés, la ville de Strasbourg est caractérisée comme un site urbain, 2 villages autour de Strasbourg comme sites suburbains incluant Souffelweyersheim et Eckbolsheim, et un site rural représenté par la Wantzenau (Figure 2.6).

#### o Strasbourg

Strasbourg est une grande ville située en région Alsace avec les Vosges à l'ouest et la Forêt-Noire à l'est. Strasbourg est une ville contenant des magasins, des restaurants, des quartiers résidentiels et l'Université de Strasbourg. Sa population est de 284 677 habitants avec une densité de 3600 hab/km<sup>2</sup>. Strasbourg est dominée par des zones urbanisées (34,89%), des zones industrielles ou commerciales et réseaux de communication (17,39%) et des forêts et milieu semi naturel (17%). La zone agricole n'occupe que 7,2% de la surface de Strasbourg. La ville de Strasbourg est classée comme un site urbain et inclut trois sites d'installation d'échantillonnage (le jardin botanique, le centre EPIDE et le CNRS à Cronenbourg). Bien qu'urbains, ces trois sites ont des environnements différents.

#### - Le jardin botanique (site n°1) :

C'est un site en zone urbanisée dense au voisinage d'espaces verts. Le site de mesure est installé dans le jardin botanique de l'université de Strasbourg. L'emplacement est situé au cœur de l'agglomération strasbourgeoise, caractérisé par un tissu urbain dense. Cette zone urbaine est fortement impactée par la circulation en raison de la situation géographique avec quelques routes secondaires présentes de toutes parts. De plus, trois routes principales (environ 500 m au nord-ouest, 2 km au sud-ouest et 1,5 km en direction sud) et une autoroute d'intersection (2 km au nord-ouest) sont présents autour du site d'échantillonnage qui transportent en moyenne plus de 50 000 véhicules par jour (environ 3 000 camions diesel). De plus, il existe plusieurs activités industrielles à proximité du site, notamment le quartier de Kehl, ville frontalière allemande à environ 4 km en direction de l'Est.

#### - Le centre d'EPIDE (site n°2):

Le site de mesure est installé au centre Epide de Strasbourg, dans le quartier de Lecourbe. Ce site est caractérisé comme urbain, il est au nord-est du jardin botanique (environ 1,5 km). Ce quartier est proche du Rhin et d'une zone industrielle, incluant le port au pétrole de Strasbourg. Le centre EPIDE de Strasbourg est une ancienne caserne qui offre une vue imprenable sur une voie navigable vestige d'une activité portuaire intense, qui ne voit plus que quelques péniches et bateaux de croisières glisser sur ses eaux. Cette zone urbaine est fortement impactée par le transport routier et fluvial. De plus, ce quartier est plus près de Kehl que le site du jardin botanique.

- Le CNRS du site de Cronembourg (site n° 3)

Le site de mesure est installé sur le campus du CNRS dans le quartier de Cronembourg. Ce quartier est situé à l'ouest de Strasbourg. Ce quartier a eu une grande brasserie (Kronembourg), l'un des principaux producteurs de bière en France. Depuis 2000, le site de brasserie a quitté ce quartier mais l'ancienne brasserie a laissé des traces dans le sol sous forme de mercure, PCBs et arsenic (Association Robin des Bois, 2016). Une partie de l'ancienne brasserie a déjà été réhabilitée en éco-quartier comportant 395 logements, après démolition des anciens bâtiments. Le reste du site devrait également accueillir des logements ainsi qu'une résidence étudiante, des bureaux et un hôtel. Au nord-ouest, se trouve la cité Nucléaire, quartier social constitué de barres d'habitat sociaux construits dans les années 1960 parallèlement à la construction d'un centre d'étude du CNRS. Un réacteur nucléaire y fut exploité de 1967 à 1997. Et actuellement il est démantelé. De plus, ce quartier comporte un grand parc, une médiathèque, un collège et plusieurs équipements sportifs.

o Eckbolsheim (site n°4)

La commune de près de 7°000 habitants avec 1°308 ha/km<sup>2</sup>, est située à 7,6 km à l'ouest de Strasbourg. Cette ville est dominée par des zones agricoles (57,5%), des zones urbanisées (30,3%) et des zones commerciales et industrielles (12,2%).

o Souffelweyersheim (site n°5)

Le village est situé à 6 km au nord de Strasbourg à une altitude d'environ 140 mètres. Localisé dans la plaine d'Alsace, entre les massifs des Vosges et de la Forêt Noire, il est traversé par la rivière Souffel. Situé sur le canal de la Marne au Rhin, Souffelweyersheim possède une halte fluviale pour les plaisanciers. La population de cette commune est de 8°005 habitant, avec une densité de 1°775 hab/km<sup>2</sup> en 2018. Le territoire de Souffelweyersheim est dominé par des zones urbanisées (38,6%), des zones commerciales et industrielles (20%) et des zones agricoles (38,4%)

o La Wantzenau (site n°6)

La commune de la Wantzenau se situe à 12 km au nord de l'agglomération strasbourgeoise. Son territoire jouxte ceux de Strasbourg, Bischheim et Schiltigheim. Son territoire communal est assez étendu: 5°948 habitants avec une densité de la population de 227 hab/km<sup>2</sup>. Le vieux village est au centre. Il est installé en rive gauche de l'Ill, tandis qu'un quartier récent s'est développé en rive droite. Le reste de l'habitat est très dispersé. La figure 2.5, montre que 52% des terrains de la Wantzenau est dominée par des zones agricoles, 15 % par les zones résidentielles, commerciales, industrielles et réseaux de communication, et le reste des terrains correspond aux zones vertes (prairies, forêts et eaux continentales). L'activité économique principale est donc surtout agricole. On relève la présence d'un élevage avicole important sur la commune, mais aussi la présence de quelques petites industries: minoteries au fil de l'eau..., et d'une grosse fabrique de caoutchouc.

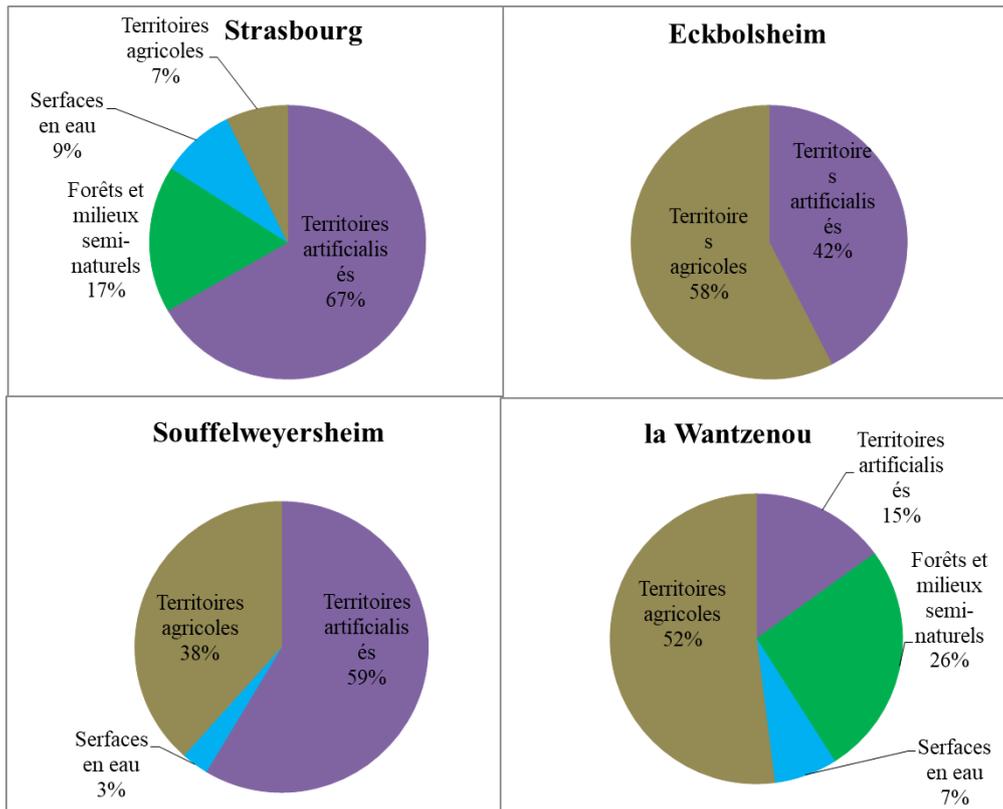


Figure 2.5 : Occupation des sols sur les territoires des communes étudiés (source : annuaire-mairies.fr/ et CORINE Land Cover (CLC), en 2018.)

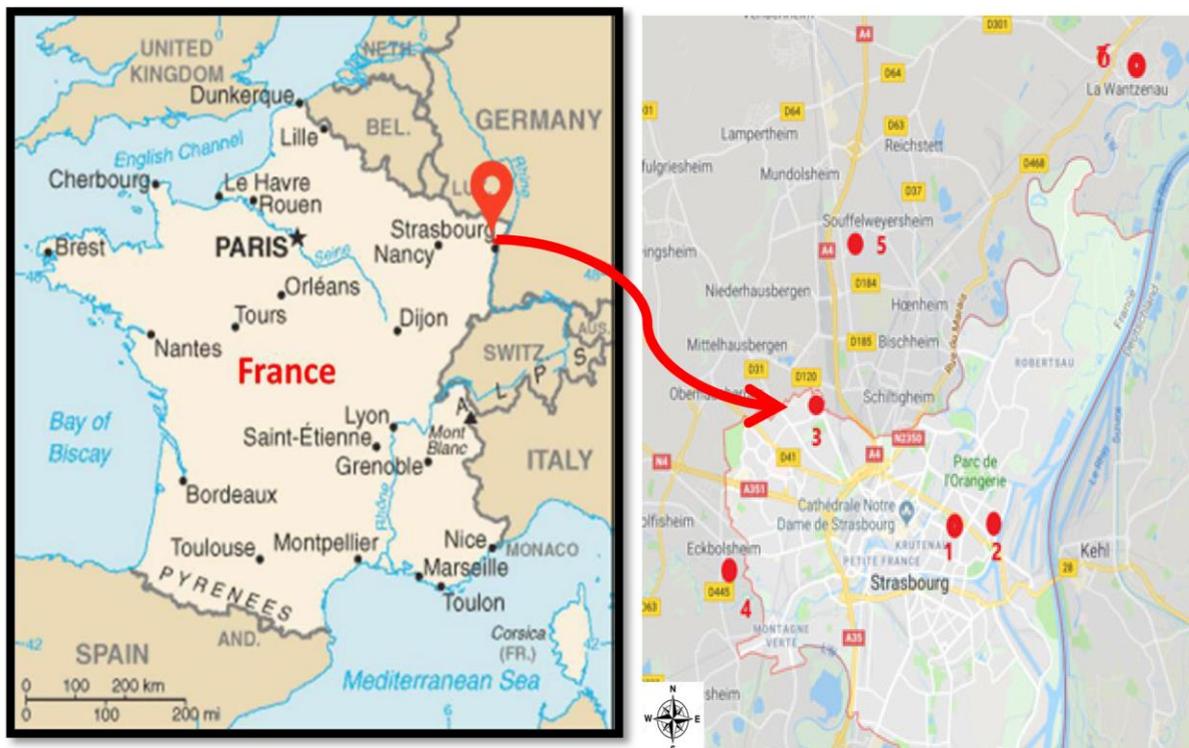


Figure 2.6 : Sites de prélèvements (droite) ; jardin botanique (site n°1), centre EPIDE (site n°2), Le CNRS de Cronenbourg (site n°3), Eckbolsheim (site n°4), Souffelweyersheim (site n°5), la Wantzenau (site n°6).

## 2.1.2 Périodes et dispositifs de mesures

Les mousses NMC@SiC<sup>®</sup> placées dans un abri en PVC ont été installées à environ 2 m au au-dessus du sol sur chaque site (Figure 2.7), excepté sur celui du jardin botanique qui a été placé sur le toit du bâtiment (environ 25 m). L'échantillonnage a été effectué entre le 6 juin 2018 et le 3 Mars 2020, sauf pour la Wantzenau où il a été réalisé entre le 22 janvier 2019 et le 3 mars 2020 (Tableau 2.1). Pendant ces périodes, les échantillonneurs ont été collectés toutes les deux semaines ou toutes les quatre semaines dans certains cas.

Tableau 2.1 : Périodes d'échantillonnage pour chaque site étudié.

BOT	Epi	CRO	ECK	SOU	WAN
<b>ANNEE 2018</b>					
6 juin - 19 juin	22 mai - 19 juin	6 juin - 19 juin	22 mai - 19 juin	6 juin - 19 juin	
19 juin - 3 juillet					
3 juillet - 17 juillet					
17 juillet - 22 août					
22 août - 4 sept					
4 sept - 19 sept					
19 sept - 9 oct					
9 oct - 23 oct		9 oct - 23 oct	9 oct - 23 oct	9 oct - 23 oct	
23 oct - 20 nov	9 oct - 20 nov	23 oct - 20 nov	23 oct - 20 nov	23 oct - 20 nov	
20 nov - 4 déc					
4 déc - 8 jan					
<b>ANNEE 2019</b>					
8 jan - 22 jan					
22 jan - 19 fév	22 jan - 5 mars	22 jan - 19 fév			
19 fév - 5 mars		19 fév - 5 mars	19 fév - 5 mars	19 fév - 5 mars	
5 mars - 2 avril		5 mars - 2 avril			
2 avril - 30 avril	5 mars - 30 avril	2 avril - 30 avril	2 avril - 30 avril	2 avril - 30 avril	2 avril - 30 avril
30 avril - 28 mai		30 avril - 28 mai			
28 mai - 2 juillet	30 avril - 2 juillet	28 mai - 2 juillet	28 mai - 2 juillet	28 mai - 2 juillet	28 mai - 2 juillet
2 juillet - 16 juillet					
16 juillet - 27 août					
27 août - 24 sept					
24 sept - 22 oct					
22 oct - 19 nov					
19 nov - 17 déc					
17 déc - 21 jan					
21 jan - 11 fév		21 jan - 11 fév			
11 Fév-3 mars					
3 mars-17 mars					

## 2.2. Sites de mesures pour le prélèvement actif

Les prélèvements ont été effectués sur un pas de temps d'une semaine. Les préleveurs les plus adaptés à ce rythme sont dits "bas débit". Il a été choisi d'utiliser un préleveur "Sven Leckel" pompant 2.3 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> d'air soit 386,4 m<sup>3</sup> d'air sur une semaine (Figure 2.7). Le préleveur est équipé d'une tête PM<sub>10</sub>, un filtre en fibres de verre (diamètre 47 mm) destiné à recueillir les composés sous leur forme particulaire, suivi d'une mousse NMC@SiC piégeant les composés sous leur forme gazeuse. Les échantillonnages ont été réalisés entre mai 2018 et mars 2020 au jardin botanique de l'université Strasbourg en parallèle à l'échantillonnage passif sur le même site. L'échantillonnage

actif a été localisé sur le site du jardin botanique sur le toit d'un immeuble de l'Université de Strasbourg, à environ 25 m au-dessus du sol. La figure 2.8 montre la période de prélèvement (49 échantillons\*2 phases) pour l'AAS avec la température et la pluie pour chaque semaine. Pour cette campagne, il manque certaines périodes à cause de difficultés d'accès au site lors de la campagne.



Figure 2.7 : Photo d'échantillonneurs passif (gauche) et photo de l'échantillonneur actif « Sven Leckel » (droite)

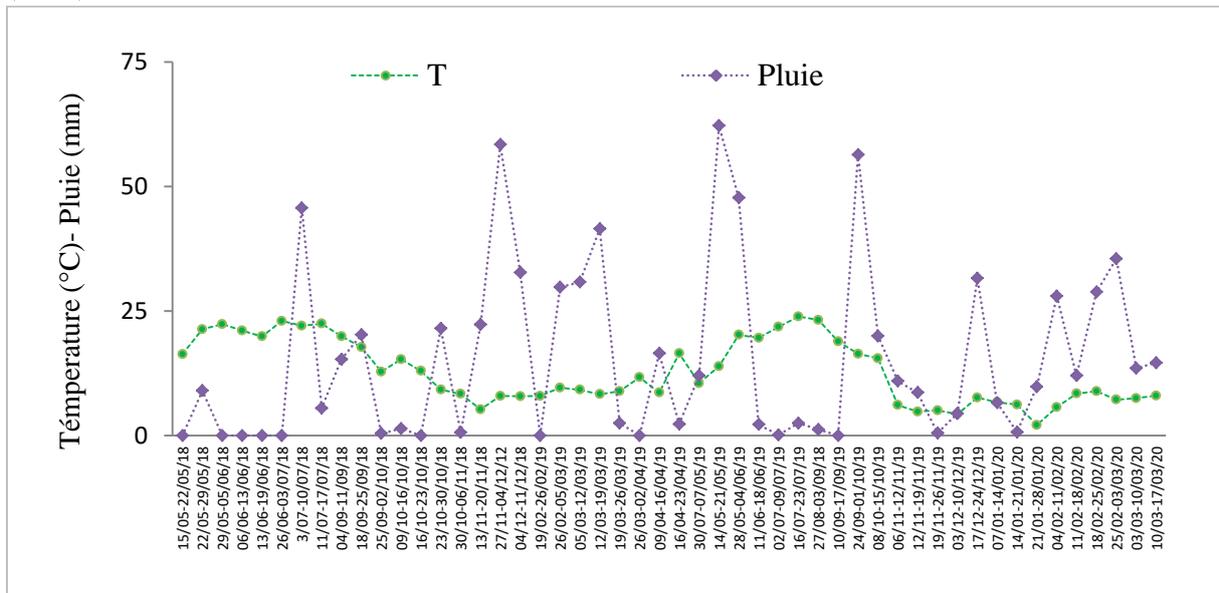


Figure 2.8 : Courbe présentant la période de prélèvement pour l'échantillonneur actif avec certaines conditions météorologiques

### 3. Conclusion

Actuellement, les échantillonneurs actif et passif sont des technique d'échantillonnage d'air très répandues Ces deux techniques ont chacune différents avantages, donc c'est l'objectif de l'étude à mener qui permettra de choisir d'utiliser tel ou tel type d'échantillonnage. La mousse NMC@SiC<sup>®</sup> est utilisée en raison de sa grande surface spécifique et sa grande porosité permettant d'adsorber les polluants dans les deux phases de l'air. Dans cette étude, les deux techniques ont été utilisées de manière complémentaire. L'échantillonnage passif a pour but d'étudier les niveaux de concentrations en divers composés dans les différentes topologies (urbain, suburbain e rural). En outre, pour calculer le débit des échantillonneurs passifs, l'AAS est installé à côté, ce qui permet d'obtenir la concentration dans l'air et ainsi permettre de convertir la concentration passive en ng m<sup>-3</sup>. Quant à l'échantillonneur actif, le deuxième but a été mise en place d'un suivi en continu des diverses molécules dans l'air en phase gazeuse et en phase particulaire afin également d'étudier les répartitions des concentrations en polluants dans les phases gazeuse et particulaire.

### Références

- Association française de normalisation., 2007. Air ambiant – Dosage des substances phytosanitaires (pesticides) dans l'air ambiant – Prélèvement actif. Norme XP X 43-058. La Plaine Saint-Denis : Association française de normalisation.
- Association Robin des Bois (Ed.), 2016. Atlas de la France toxique. Arthaud, Paris.
- Bertrand, A., Pierre, R., 2015. Bilan de la qualité de l'air: Dans les départements du Bas-Rhin et du Haut-Rhin Année 2014. Association pour la Surveillance et l'étude de la Pollution Atmosphérique en Alsace.
- Billings, W.N., Bidleman, T.F., 1983. High volume collection of chlorinated hydrocarbons in urban air using three solid adsorbents. *Atmospheric Environment* (1967) 17, 383–391. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(83\)90055-0](https://doi.org/10.1016/0004-6981(83)90055-0)
- Doskey, P.V., Andren, A.W., 1979. High-volume sampling of airborne polychlorobiphenyls with amberlite xad-2 resin. *Analytica Chimica Acta* 110, 129–137. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)83538-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)83538-8)
- Eng, A., Harner, T., Pozo, K., 2014. A Prototype Passive Air Sampler for Measuring Dry Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 1, 77–81. <https://doi.org/10.1021/ez400044z>
- Gordon, C.S., Lowe, J.T., 1927. Carbon-monoxide detector. US1644014A.
- Górecki, T., Namieśnik, J., 2002. Passive sampling. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21, 276–291. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00407-7](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00407-7)
- Gouin, T., Harner, T., Blanchard, P., Mackay, D., 2005. Passive and Active Air Samplers as Complementary Methods for Investigating Persistent Organic Pollutants in the Great Lakes Basin. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9115–9122. <https://doi.org/10.1021/es051397f>
- Harner, T., Bartkow, M., Holoubek, I., Klanova, J., Wania, F., Gioia, R., Moeckel, C., Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2006. Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks to the special issue. *Environmental Pollution* 144, 361–364. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.12.044>
- Iakovides, M., Apostolaki, M., Stephanou, E.G., 2021. PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the atmosphere of Eastern Mediterranean: Investigation of their occurrence, sources and gas-particle partitioning in relation to air mass transport pathways. *Atmospheric Environment* 244, 117931. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117931>

- Jaward, F.M., Farrar, N.J., Harner, T., Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2004. Passive Air Sampling of PCBs, PBDEs, and Organochlorine Pesticides Across Europe. *Environ. Sci. Technol.* 38, 34–41. <https://doi.org/10.1021/es034705n>
- Levy, M., Al-Alam, J., Delhomme, O., Millet, M., 2020. An integrated extraction method coupling pressurized solvent extraction, solid phase extraction and solid-phase micro extraction for the quantification of selected organic pollutants in air by gas and liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Microchemical Journal* 157, 104889. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104889>
- Lévy, M., Al-Alam, J., Ridacker, C., Massemin, S., Millet, M., 2018. Use of XAD®-2 passive air samplers for monitoring environmental trends of PAHs, PCBs and pesticides in three different sites in Strasbourg and its vicinity (east of France). *Atmospheric Environment* 195, 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.09.052>
- Li, Y., Lohmann, R., Zou, X., Wang, C., Zhang, L., 2020. Air-water exchange and distribution pattern of organochlorine pesticides in the atmosphere and surface water of the open Pacific ocean. *Environmental Pollution* 265, 114956. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114956>
- Marć, M., Tobiszewski, M., Zabiegała, B., Guardia, M. de la, Namieśnik, J., 2015. Current air quality analytics and monitoring: A review. *Analytica Chimica Acta* 853, 116–126. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.10.018>
- Milun, V., Grgas, D., Dragičević, T.L., 2016. Assessment of PCB and chlorinated pesticide accumulation in mussels at Kaštela Bay (Eastern Adriatic). *Science of The Total Environment* 562, 115–127. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.133>
- Moeckel, C., Harner, T., Nizzetto, L., Strandberg, B., Lindroth, A., Jones, K.C., 2009. Use of Depuration Compounds in Passive Air Samplers: Results from Active Sampling-Supported Field Deployment, Potential Uses, and Recommendations. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3227–3232. <https://doi.org/10.1021/es802897x>
- Morville, S., Scheyer, A., Mirabel, P., Millet, M., 2004. A multiresidue method for the analysis of phenols and nitrophenols in the atmosphere. *J Environ Monit* 6, 963–966. <https://doi.org/10.1039/b408756a>
- Ockenden, W.A., Corrigan, B.P., Howsam, M., Jones, K.C., 2001. Further Developments in the Use of Semipermeable Membrane Devices as Passive Air Samplers: Application to PCBs. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4536–4543. <https://doi.org/10.1021/es0101126>
- Ockenden, W.A., Sweetman, A.J., Prest, H.F., Steinnes, E., Jones, K.C., 1998. Toward an Understanding of the Global Atmospheric Distribution of Persistent Organic Pollutants: The Use of Semipermeable Membrane Devices as Time-Integrated Passive Samplers. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2795–2803. <https://doi.org/10.1021/es9802145>
- Petty, J.D., Huckins, J.N., Zajicek, J.L., 1993. Application of semipermeable membrane devices (SPMDs) as passive air samplers. *Chemosphere* 27, 1609–1624. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(93\)90143-S](https://doi.org/10.1016/0045-6535(93)90143-S)
- Pham-Huu, C., Giambastiani, G., Liu, Y., BA, H., NGUYEN-DINH, L., Nhut, J.-M., DUONG-VIET, C., 2018. Method for preparing highly nitrogen-doped mesoporous carbon composites. *US20180008968A1*.
- Schummer, C., Tuduri, L., Briand, O., Appenzeller, B.M., Millet, M., 2012. Application of XAD-2 resin-based passive samplers and SPME-GC-MS/MS analysis for the monitoring of spatial and temporal variations of atmospheric pesticides in Luxembourg. *Environ Pollut* 170, 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.05.025>
- Sun, P., Basu, I., Blanchard, P., Brice, K.A., Hites, R.A., 2007. Temporal and Spatial Trends of Atmospheric Polychlorinated Biphenyl Concentrations near the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1131–1136. <https://doi.org/10.1021/es061116j>

- Tao, S., Liu, Y., Xu, W., Lang, C., Liu, S., Dou, H., Liu, W., 2007. Calibration of a Passive Sampler for Both Gaseous and Particulate Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 41, 568–573. <https://doi.org/10.1021/es0617486>
- Tsapakis, M., Stephanou, E.G., 2005. Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution. *Environmental Pollution* 133, 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.05.012>
- Tuduri, L., Millet, M., Briand, O., Montury, M., 2012. Passive air sampling of semi-volatile organic compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 31, 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.08.007>
- Wania, F., Shen, L., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., 2003. Development and Calibration of a Resin-Based Passive Sampling System for Monitoring Persistent Organic Pollutants in the Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1352–1359. <https://doi.org/10.1021/es026166c>
- Wania, F., Shunthirasingham, C., 2020. Passive air sampling for semi-volatile organic chemicals. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 22, 1925–2002. <https://doi.org/10.1039/D0EM00194E>
- Zhang, R., Han, M., Yu, K., Kang, Y., Wang, Y., Huang, X., Li, J., Yang, Y., 2021. Distribution, fate and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmosphere and surface water of multiple coral reef regions from the South China Sea: A case study in spring-summer. *Journal of Hazardous Materials* 412, 125214. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125214>

## Chapitre 3 : Préparation et analyse des échantillons

### 1. Préparation des échantillons

La quantification des niveaux de concentrations en composés organique piégés sur les échantillons d'air, nécessite tout d'abord la mise en place d'un protocole d'extraction et de purification précis, en fonction de la matrice et des polluants étudiés, et ceci avant l'analyse proprement dite. Généralement, la première étape est d'extraire les composés piégés sur un adsorbant solide, à l'aide d'un solvant ou plusieurs solvants organiques (extraction solide/liquide). Les différentes techniques d'extraction solide/liquide qui sont couramment utilisées dans la littérature vont du plus simple au plus sophistiqué : l'agitation, les ultrasons, l'extraction au Soxhlet, l'extraction par micro-onde, l'extraction accélérée par solvant (ASE) et l'extraction par fluide supercritique (SFE). Il existe également une méthode d'extraction qui n'utilise pas de solvant, c'est la technique par thermodésorption (ATD). Cette technique automatisée permet l'analyse des composés immédiatement après leur désorption de la matrice solide de l'échantillon. Néanmoins, actuellement pour cette technique, le matériau adsorbant doit avoir des dimensions très précises.

Après l'étape d'extraction solide/liquide, les quantités d'extraits obtenus varient selon la méthode d'extraction utilisée. Une étape de pré-concentration doit souvent être mise en œuvre et cette étape permet également, dans certains cas, d'augmenter la sélectivité du procédé en permettant de diminuer l'effet de la matrice par élimination de certains interférents présents dans l'extrait. Diverses méthodes de pré-concentration existent, par exemple à l'aide d'un évaporateur rotatif. Cette méthode de concentration est efficace mais l'utilisation d'un évaporateur rotatif peut entraîner une perte de composés les plus volatils sans permettre d'éliminer la matrice. L'extraction en phase solide (SPE) est une technique qui permet de concentrer l'échantillon en limitant les pertes des composés les plus volatils mais elle permet également de nettoyer l'extrait avant l'analyse. En plus de la SPE, on peut associer la microextraction en phase solide (SPME), méthode de pré-concentration et d'étape d'injection en même temps.

Après la préparation des échantillons, les échantillons sont prêts à être injectés dans l'appareil d'analyse et l'analyse peut être réalisée. L'analyse d'un échantillon inclut deux étapes simultanées associant une étape de séparation et une étape de détection. La séparation par chromatographie en phase gazeuse (GC) est la technique la plus employée pour l'analyse de la plupart des composés semi volatils thermiquement stables, tandis que les composés peu volatils et polaires sont plutôt analysés par la chromatographie en phase liquide (LC) (Scheyer et al., 2007). Concernant la détection, la spectrométrie de masse est la plus utilisée et la plus populaire des techniques pour les COSVs en raison de son efficacité et de limites de détection très faibles. Parmi les analyseurs, le « quadripôle » est le plus répandu car il permet d'augmenter la sensibilité et la sélectivité en analysant un seul ion d'intérêt parmi d'autres en mode « SIM ». Néanmoins, la spectrométrie de masse en mode tandem (MS/MS) est également très utilisée. Cette spectrométrie de masse en tandem a de nombreux avantages tels que fournir une bonne sensibilité, supprimer des interférences de la matrice, fournir une confirmation fiable, permettre une quantification sélective du composé ciblé dans des échantillons avec un fort effet de matrice en fournissant un meilleur rapport signal/bruit (S/N). La masse en tandem est une technique où deux ou plusieurs analyseurs de masse sont couplés comme le « triple quadripôle » (del Mar Ramírez Fernández et al., 2010) ou un analyseur qui peut être utilisé en mode MS/MS comme la trappe ionique (Mandalakis et al., 2001)

Pour l'analyse des différents composés organiques dans les échantillons atmosphériques, plusieurs méthodes ont été utilisées. En effet, dans cette étude, un couplage des méthodes d'extraction ASE-SPE et des analyses par SPME-GC-MS/MS et HPLC-MS/MS a été choisi. Ce couplage a été initié la première fois par Levy et al. (2020) pour la quantification des HAPs, des PCBs, des OCPs et des pesticides avec une bonne efficacité. Cette méthode permet d'utiliser moins de solvants d'extraction et moins de temps d'extraction et d'avoir des limites de détection et de quantification faibles. Dans notre cas, nous voulons optimiser les paramètres de cette méthode de couplage, de manière à analyser plus de familles de composés comme les phénols, les acides et les amines aromatiques dans un seul et même échantillon avec de faibles limites de détection et de quantification. Dans le cas des composés polaires, il est nécessaire d'ajouter une étape supplémentaire de dérivatisation, permettant leurs analyses par GC-MS. Les principes et optimisation des diverses techniques utilisées dans ce travail sont décrites ci-dessous.

### **1.1. Extraction : extraction accélérée par solvant (ASE)**

L'extraction accélérée par solvant (ASE), aussi appelée extraction par liquide sous pression (PLE) ou extraction par solvants sous pression (PSE) est une technique d'extraction solide-liquide reconnue. Cette technique utilise des solvants organiques ou aqueux à température et pression élevées afin d'extraire les contaminants organiques à partir d'un échantillon solide ou semi-solide. En effet, l'utilisation des températures élevées au-dessus du point d'ébullition de la plupart des solvants à l'aide de haute pression, permet aux solvants de rester sous forme liquide et ainsi d'améliorer l'efficacité d'extraction. Cette technique a été introduite en 1995 (Mottaleb et Sarker, 2012), afin de remplacer des techniques d'extraction classique, comme le Soxhlet, la sonication ou l'agitation, qui utilisent des quantités importantes de solvant et nécessitent un temps d'extraction notable pour les expérimentateurs.

L'utilisation de solvants liquides à des températures et des pressions élevées peut améliorer les performances d'extraction pour deux raisons principales comme les effets de solubilité et, les perturbations des équilibres de surface (Richter et al., 1996). L'augmentation de la température du solvant utilisé, permet d'augmenter la solubilité des analytes dans le solvant et de perturber les interactions entre l'analyte et la matrice causée par les forces van der Waals, les liaisons hydrogène et les attractions dipolaires. De plus l'utilisation de hautes températures diminue la viscosité des solvants en phase liquide en permettant une diffusion plus rapide dans la matrice et, en réduisant également la tension superficielle du solvant, permettant ainsi une meilleure interaction entre la matrice et le solvant. En général, l'ASE fonctionne avec une pression de 1500 psi, ce qui permet de maintenir les solvants utilisés à l'état liquide, même à des températures plus élevées. De plus, l'augmentation de la pression permet de diffuser du solvant dans des zones de la matrice qui ne sont pas normalement accessibles dans les conditions atmosphériques. De ce fait, le solvant interagit beaucoup plus avec l'analyte et est plus efficace. Du fait de la haute température et de la haute pression, il résulte des temps d'extraction plus courts et une réduction significative des volumes de solvant utilisés. Le contrôle précis de la température de la cellule d'extraction, garantit une excellente reproductibilité et une automatisation et ainsi améliore la productivité du laboratoire. En effet, il a été établi que l'ASE est plus rapide que les autres techniques (Soxhlet, sonication ou toute autre technique) et nécessite moins de solvants et de main d'œuvre. Grâce à l'ASE, le milieu d'extraction est récupéré facilement sans avoir besoin d'une étape supplémentaire pour le séparer de la matrice. En outre, le temps d'extraction est indépendant de la matrice et l'efficacité d'extraction dépend plutôt de la température et de la nature des solvants utilisés.

La figure 3.1 représente un schéma décrivant l'ASE. Généralement, toutes les extractions sont effectuées en mode statique, ce qui implique normalement les étapes suivantes (Björklund et al., 2000) ;

- l'échantillon est introduit dans la cellule en Inox supportant les solvants à température et pression élevés,
- la cellule est remplie avec les solvants,
- la cellule est chauffée et mise sous pression,
- l'échantillon est maintenu à température et pression élevés pendant quelques minutes en extraction statique,
- le solvant est transféré vers le flacon de récupération et renouvellement du solvant au contact de l'échantillon,
- les résidus de solvants dans l'échantillon sont purgés vers le flacon de récupération par un gaz inerte tel que l'azote.

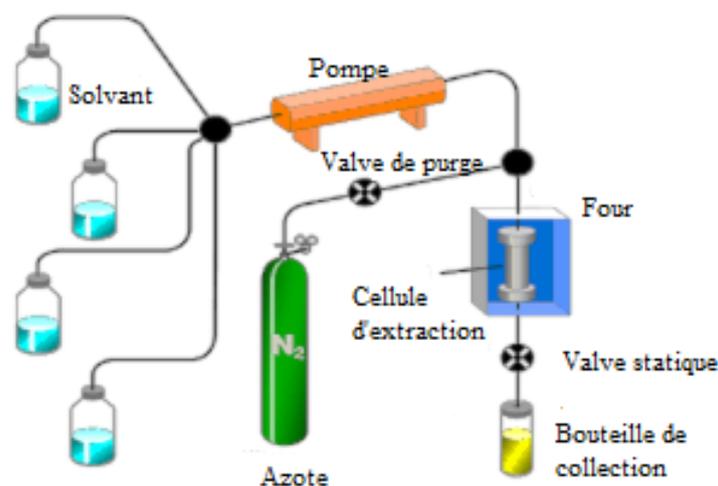


Figure 3.1 : Description schématique du fonctionnement de l'ASE (source : <https://www.bsip.res.in>)

En plus des nombreux avantages déjà présentés, l'ASE est une technique entièrement automatisée qui la rend parfaitement utile pour l'analyse de routine des polluants environnementaux. Actuellement, de nombreuses études utilisent l'ASE afin d'extraire des échantillons d'air les plus courants comme l'XAD-2<sup>®</sup> (Guéguen et al., 2012; Mokbel et al., 2016), et la PUF (Schiedek et al., 2011), ainsi que d'autres matrices comme des sédiments (Morales-Munoz and Luque-Garcia, 2002), des conifères (Al-Alam et al., 2017), du miel et des abeilles (Lambert et al., 2012) et des aliments (Wennrich et al., 2001). Plusieurs applications montrent les utilisations de l'ASE pour la détermination de concentrations en polluants environnementaux tels que les pesticides et les OCPs (Duodu et al., 2016; Schummer et al., 2012), les PAHs (Lambert et al., 2012) et les PCBs (Mokbel et al., 2016).

Néanmoins, l'ASE présente également certains inconvénients, tels que la dégradation de composés thermosensibles à cause de la température élevée (Carabias-Martínez et al., 2005; Sun et al., 2012) et, le coût d'utilisation de l'ASE par rapport à l'extraction conventionnelle. De plus, bien que l'ASE consomme moins de solvants et que la quantité de solvant utilisé varie en fonction de la

taille de la cellule, des dimensions de la matrice et du nombre de cycles d'extraction, une étape de concentration des analytes avant leurs analyses est néanmoins souvent nécessaire.

Afin d'obtenir la meilleure efficacité d'extraction par ASE, les trois paramètres, solvants, température et durée du cycle statique d'extraction, doivent être optimisés. A ceci s'ajoute plusieurs paramètres opérationnels comme le nombre de cycles d'extraction (remplissage de la cellule, statique à température constante, évacuation du solvant de la cellule) à réaliser (en général compris entre 1 et 5 cycles), le volume de rinçage de la matrice et la purge du solvant.

## 1.2. Pré-Concentration

### 1.2.1. Extraction en phase solide (SPE)

L'extraction en phase solide (SPE) est une technique de préparation de l'échantillon par laquelle des composés dissous ou en suspension dans un mélange liquide sont séparés des autres éléments du mélange par absorption sélective sur une phase solide en fonction de leur propriétés physico-chimiques. En chimie analytique, la SPE est utilisée pour concentrer et purifier les échantillons à analyser. Cette méthode peut être utilisée pour isoler les molécules d'intérêt à partir d'une grande variété de matrices, tels que l'urine, le sang, l'eau, les boissons, le sol et les tissus animaux (Augusto et al., 2013; Hennion, 1999).

Le principe de cette méthode est d'utiliser la différence d'affinité des analytes et des interférences présentes dans une phase liquide (échantillon) qui traverse la phase stationnaire (des cartouches solides poreuses). Selon le cas, soit les molécules d'intérêts ou soit les impuretés sont retenues par la phase stationnaire. Une étape d'élution est alors requise, les molécules d'intérêts sont éluées et sont désorbées de la phase stationnaire par un solvant approprié, et l'échantillon de départ est concentré par une élution à faible volume de solvant. La figure 3.3 représente le processus global d'une extraction SPE, qui se fait généralement en trois ou quatre étapes successives (Chapuis et al., 2005; Humbert, 2010) :

1. La cartouche (phase stationnaire) est conditionnée par le solvant, qui permet de mouiller et d'activer les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant. Normalement, la cartouche hydrophobe est conditionnée par un solvant organique, puis par un solvant de polarité similaire à celle du solvant constituant l'échantillon.

2. L'échantillon est ensuite chargé sur la cartouche, les molécules cibles ayant une affinité élevée pour la cartouche y seront fixées, tandis que le solvant et les interférents n'ayant aucune affinité pour cette phase solide traversent la cartouche.

3. Une fois l'échantillon chargé, la cartouche est lavée et séchée afin d'éliminer l'interférence supplémentaire et évaporer du solvant pour améliorer le rendement d'extraction. Le lavage n'est pas obligatoirement à faire pour toute extraction SPE, mais le séchage doit toujours être fait surtout si on élue avec des solvants non miscible à l'eau.

4. Enfin, l'analyte est élué avec un ou plusieurs solvants plus ou moins polaires ou un tampon de pH approprié: ce solvant est spécifiquement utilisé pour rompre les interactions entre les molécules d'intérêts et le support.

Avec cette méthode, il est possible d'avoir une perte de taux de récupération des analytes causée par une extraction ou élution incomplète. Dans le cas d'une extraction incomplète, les analytes n'ont pas assez d'affinité avec la phase stationnaire et une partie d'entre eux n'adsorbe pas et reste dans le

perméat. Au contraire, dans le cas d'une élution incomplète, une partie des analytes reste dans la phase stationnaire car l'éluant utilisé n'a pas une affinité assez forte.

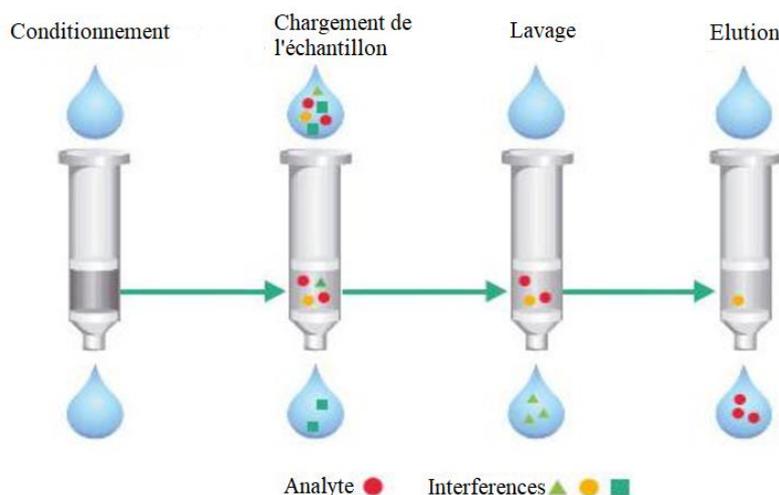


Figure 3.2 : Processus d'extraction en phase solide (Humbert, 2010)

La SPE est utilisée comme méthode de concentration et de nettoyage des échantillons liquides (eau et fluides divers (sérum, sang, lait...)). Plusieurs polluants dans l'eau ont ainsi été extraits par SPE comme des pesticides (Schülein et al., 1995; Thompson and Treble, 1996), des HAPs (Nawaz et al., 2014) et des PCBs (Wang et al., 2016; Westbom et al., 2004). En plus de l'eau, la détermination de pesticide OCPs dans des sérums (Covaci, 2006) a été réalisée par exemple.

### 1.2.2 Micro extraction en phase solide (Solide Phase Micro extraction SPME)

La micro extraction en phase solide (SPME) est une technique de préparation d'échantillon proposée par Pawliszyn au début des années 90 (Arthur et Pawliszyn, 1990). Cette technique permet d'extraire et de concentrer simultanément des analytes d'intérêt d'une matrice à l'état liquide ou l'état gazeux en une seule étape tout en évitant, ou en minimisant considérablement, l'utilisation de solvants organiques. Le support de SPME est très simple et est constitué d'une fibre fine en silice fondue greffée par une fine couche de polymère comme par exemple, le polydiméthylsiloxane (PDMS) ou le polyacrylate (PA), ainsi que leur modification ou copolymères comme le polydiméthylsiloxane/divinylbenzène (PDMS/DVB). Cette fibre est placée à l'intérieur d'une aiguille creuse amovible (Figure 3.3). Le principe de la SPME est basé sur le coefficient de partage des analytes entre la phase stationnaire de la fibre et l'échantillon. La figure 3.4 détaille le protocole de SPME qui démarre par l'extraction en plongeant la fibre dans l'échantillon (immersion directe ou DI) ou dans l'espace de tête au-dessus de la solution (espace de tête ou head-space, HS). Les analytes vont être plus au moins adsorbés suivant leur affinité avec la fibre et après un certain temps, un équilibre de partage entre la phase solide de la fibre et la phase liquide de l'échantillon est atteint. La fibre est ensuite rétractée dans l'aiguille, et retirée du flacon d'échantillon. Enfin, la fibre est introduite dans l'injecteur GC, pour la phase de désorption, où les analytes sont thermiquement désorbés et acheminés vers la colonne ou introduit dans l'interface SPME/HPLC si la désorption des analytes est effectuée par la phase mobile de l'HPLC.

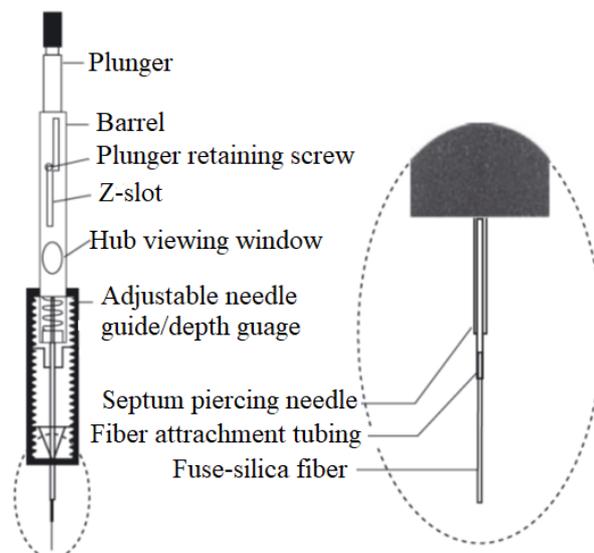


Figure 3.3 : Dispositif SPME commercial (Zhang et al., 1994).

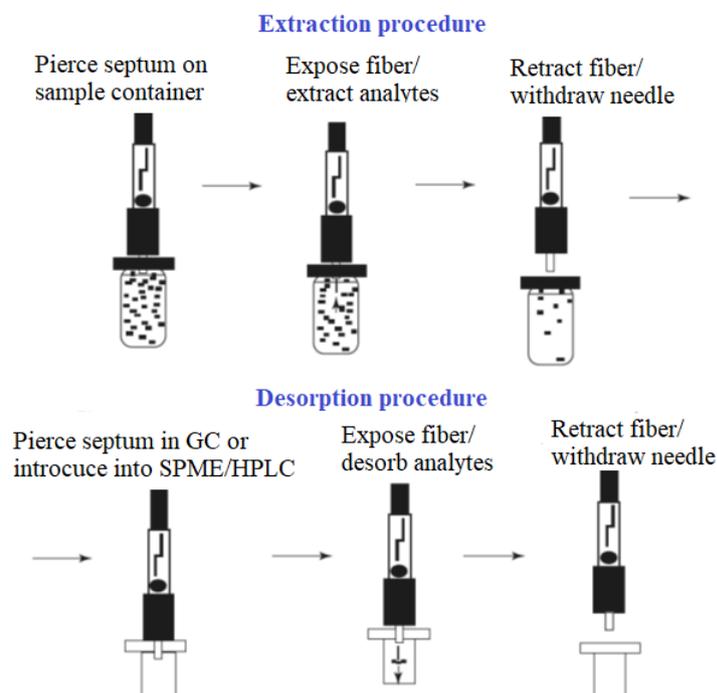


Figure 3.4 : Diagramme schématique des procédures d'adsorption et de désorption en SPME (Source: Reproduit avec la permission de Supelco Bulletin, (1998), 923, 1–5. © Sigma-Aldrich Co.).

La SPME est similaire à la SPE qui peut pré-concentrer et nettoyer, mais en plus de la SPE, la SPME permet d'injecter directement dans l'injecteur en une seule étape. De plus, la SPME est une extraction rapide, simple, économique et réutilisable, qui est effectuée sans solvants et les limites de détection peuvent atteindre de niveaux très faibles, jusqu'au ppt pour certains composés (Gonçalves et Alpendurada, 2004). Avec l'avantage de la simplicité de plusieurs étapes dans une seule opération, la SPME est utilisé pour déterminer les concentrations en analytes ciblés dans diverses matrices, en particulier des polluants dans des échantillons d'eau comme les pesticides, les HAPs, et certains COVs (Lambropoulou et Albanis, 2001; Piri-Moghadam et al., 2016). En plus de l'eau, la SPME est également utilisés pour des échantillons de sols (Souza-Silva et al., 2015a), d'air (Raepfel et al.,

2014; Schummer et al., 2012), et des échantillons biologiques comme l'urine (Souza-Silva et al., 2015b).

### 1.3. La dérivation

La dérivation est un processus chimique de modification des composés afin de générer de nouveaux produits qui ont de meilleures propriétés pour l'analyse par chromatographies. La dérivation permet d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques des composés tels que la stabilité thermique, la polarité et la volatilité et elle peut aussi introduire un marqueur orienté pour un détecteur spécifique sur la molécule (Halket et Zaikin, 2003; Kashutina et al., 1975).

L'analyse des composés polaires contenant des fonctions  $-COOH$  et  $-OH$  par la GC est préoccupant à cause de la faible volatilité et de la faible stabilité thermique et des interactions peuvent induire certains composés avec la phase stationnaire de la colonne, ce qui peut entraîner une perte de sensibilité (Halket et Zaikin, 2003; Kashutina et al., 1975). Pour les composés polaires comme les phénols et les acides, même s'il est possible de les analyser sans dérivation, il est souvent préférable d'inclure une étape de dérivation, afin de les rendre plus volatils et plus stables en permettant une meilleure résolution, notamment à de faibles concentrations (Heberer et Stan, 1997). La réaction de dérivation la plus courante est la silylation, qui consiste à introduire un groupe silylé ( $R_3Si-$ ) substitué dans la molécule (Figure 3.5). Cette réaction est la plus répandue du fait qu'elle ne nécessite généralement pas d'étape de purification, et les dérivés peuvent être directement injectés en GC (Schummer et al., 2006). Les agents de dérivation sont le triméthylchlorosilane (TMCS), le triméthylsilylimidazole (TMSI), le N-méthyl-triméthylsilyl trifluoroacétamide (MSTFA), le N,O-bis-(triméthylsilyl) trifluoroacétamide (BSTFA) et N-(t-butyl-diméthylsilyl)-N-méthyltrifluoroacétamide (MtBSTFA) (Morville et al., 2004), dont les deux derniers sont les plus fréquemment utilisés en particulier lors de l'analyse de composés phénoliques, stéroïdes et sucres (Schummer et al., 2006). De plus, la dérivation avec le MtBSTFA est une méthode généralement applicable pour la détermination de tous les types de phénols dans les échantillons environnementaux (Heberer et Stan, 1997).

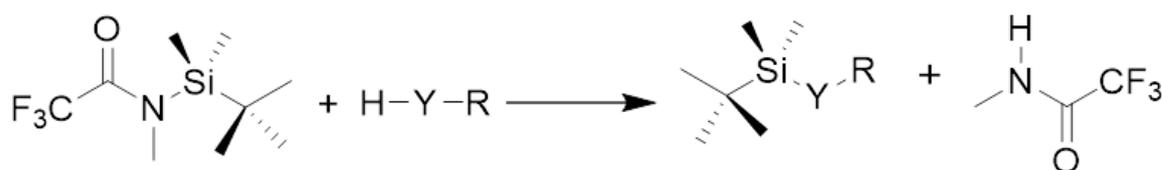


Figure 3.5 : Réaction de dérivation par le MtBSTFA

Après la préparation d'échantillon d'air, les analytes sont présents dans un solvant organique et la dérivation est effectuée après la préparation. La figure 3.6 illustre plusieurs approches d'étapes de dérivation possible (Lord et Pawliszyn, 2000). Ce processus peut se faire en trois phases : la première possibilité est d'ajouter l'agent dérivatisant dans l'échantillon et dériver directement dedans, la deuxième possibilité est associée à l'extraction SPME, il est possible de doper le dérivatisant directement sur la fibre SPME donc l'extraction et la dérivation sont simultanées, ou il faut extraire d'abord l'échantillon par SPME, puis la dérivation se fait sur la fibre ou dans l'injecteur du GC.

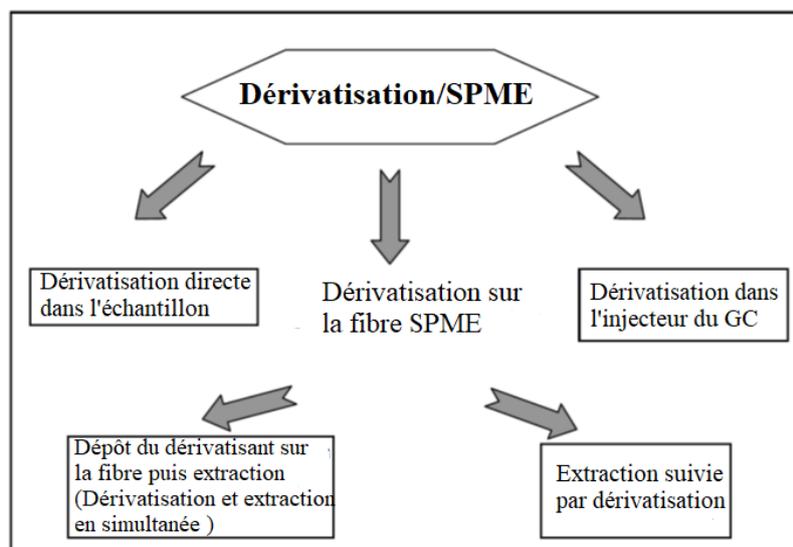


Figure 3.6 : Les différentes techniques de la dérivation (Lord and Pawliszyn, 2000)

## 2. Optimisation de la préparation des échantillons

### 2.1. Extraction accélérée par le solvant

#### 2.1.1. Mise en place et nettoyage des adsorbants dans la cellule ASE

Toutes les extractions ont été réalisées sur un système DIONEX® ASE 300 (Figure 3.7 gauche). Cet appareil peut être utilisé avec différentes tailles de cellules d'extraction (34, 66 ou 100 mL). Dans cette étude, la cellule de plus petite taille 34 mL a été choisie, ce qui permet d'économiser du solvant d'extraction. Même si, la mousse de NMC@SiC à des dimensions petites, elle est suffisamment efficace pour les prélèvements (Lévy et al., 2020). Les mousses de NMC@SiC® ont été coupées sous forme de cylindres de 5,0 cm de long avec un diamètre de 2,8 cm, pour correspondre aux dimensions des cellules utilisées dans notre étude. (Figure 3.7 droite).



Figure 3.7 : DIONEX® ASE 300 (gauche) et cellule d'extraction de 34 ml et mousse correspondante (droite)

Avant leur première utilisation, les mousses sont nettoyées avec la méthode ASE suivante : mélange d'hexane/chlorure de méthylène (50/50 ; v/v) sur un cycle de 10 min à 80°C et 1500 psi, suivi par 3 cycles de 15 minutes avec de l'acétonitrile à 150°C et 1500 psi. Ensuite, les échantillonneurs ont été emballés dans une feuille d'aluminium et stockés à 50°C.

### 2.1.2. Optimisation des paramètres ASE

Du fait que cette étude a pour but d'analyser plusieurs familles des composés (pesticides, OCPs, HAPs, PCBs, amines et les composés polaires) dans un seul prélèvement, et de gagner du temps d'analyse, l'optimisation des paramètres d'ASE s'est basée sur la méthode d'ASE existante. En effet, Lévy et al. (2020) ont proposé une méthode ASE qui permet d'extraire des pesticides, OCPs, HAPs et PCBs, avec de l'acétonitrile (ACN) à 150°C et une pression 1500 psi pendant 20 min sur 2 cycles en statique (10 min/cycle). Afin d'extraire les composés étudiés, les conditions existantes ont été testées avec un dopage sur la mousse, préalablement nettoyée, par 1 mL de la solution de mélange de tous les composés à 1 mg L<sup>-1</sup>.

La figure 3.8 présente les rendements d'extraction d'ASE avec les conditions choisies. Ils sont réparties en 5 groupes ; ceux supérieurs à 80 %, ceux entre 60 et 80%, ceux entre 40 et 59%, ceux entre 20 et 39% et ceux entre 0 et 19% en fonction de chaque famille de composés. Cette figure montre que la plupart des composés étudiés ont un rendement d'extraction supérieur à 80%. Plus précisément, tous les PCBs ont un rendement > 80%, les HAPs, les OCPs et les acides carboxyliques ont des rendements d'extraction supérieurs à 60%. Les pesticides, les phénols, les amines et les acides dicarboxyliques ont des rendements supérieurs à 60% pour 85% des pesticides, 76% des phénols, 65% des amines et 50% des acides dicarboxyliques étudiés. Il y a 46 composés, ce qui correspond à 14% de tous les composés étudiés, qui ont un rendement d'extraction inférieur à 60%. Ces composés sont des composés très polaires (comme les acides oxalique, malonique, maléïque...) et/ou petits et/ou avec des températures d'ébullition faibles (aniline) par rapport aux autres composés. Ainsi, pour ces composés, les conditions d'extraction ne sont peut-être pas appropriées comme une température trop élevée ou trop basse, une durée d'extraction trop longue ou non et un solvant d'extraction pas assez polaire.

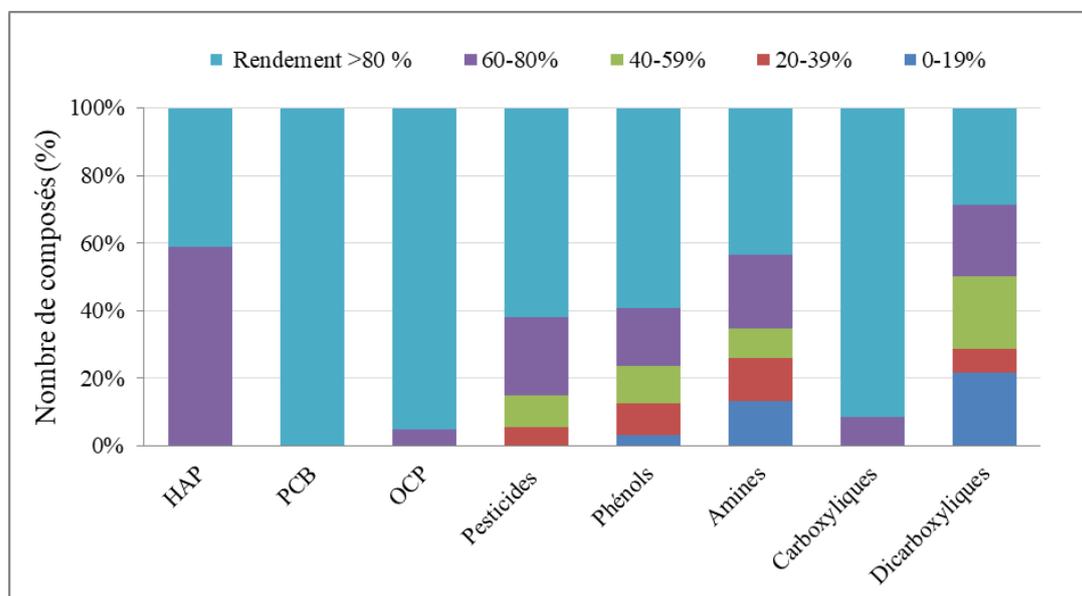


Figure 3.8 : Nombre de composés en pourcentage avec un rendement d'extraction par ASE (avec l'ACN à 150°C-pendant 20min) en fonction de chaque famille de composés étudiés

D'après les résultats obtenus, la comparaison de la durée d'extraction de 15 min (3 cycles avec 5min/cycle), 20 min (durée actuelle) et 30 min (3 cycles avec 10 min/cycle) a été effectuée. On remarque que les rendements d'extraction entre les trois différentes durées d'extractions ne sont pas significativement différents (Figure 3.9). Le rendement supérieur de 80% pour les durées

d'extraction de 15 min, 20 min et 30 min correspondent à 176 composés, 178 composés et 184 composés étudiés respectivement. Même si, la durée de 30 min donne le rendement > 80% pour plus de composés que la durée de 20 min (184>178 composés), ce n'est significativement pas très différent de même qu'avec la durée d'extraction de 10 minutes. De plus, le solvant utilisé pour 30 min est 1/3 plus important que pour 20 min (le volume du solvant organique sera important pour l'étape SPE suivante). Il a donc été décidé de travailler avec la durée actuelle de 20 min. En outre, le rendement entre 60-80 % pour les durées d'extraction de 15 min, 20 min et 30 min est observé pour 39 composés, 53 composés et 39 composés étudiés respectivement. Enfin, si on regarde toutes les gammes de rendements, on trouve que la durée de 20 min donne le meilleur rendement global.

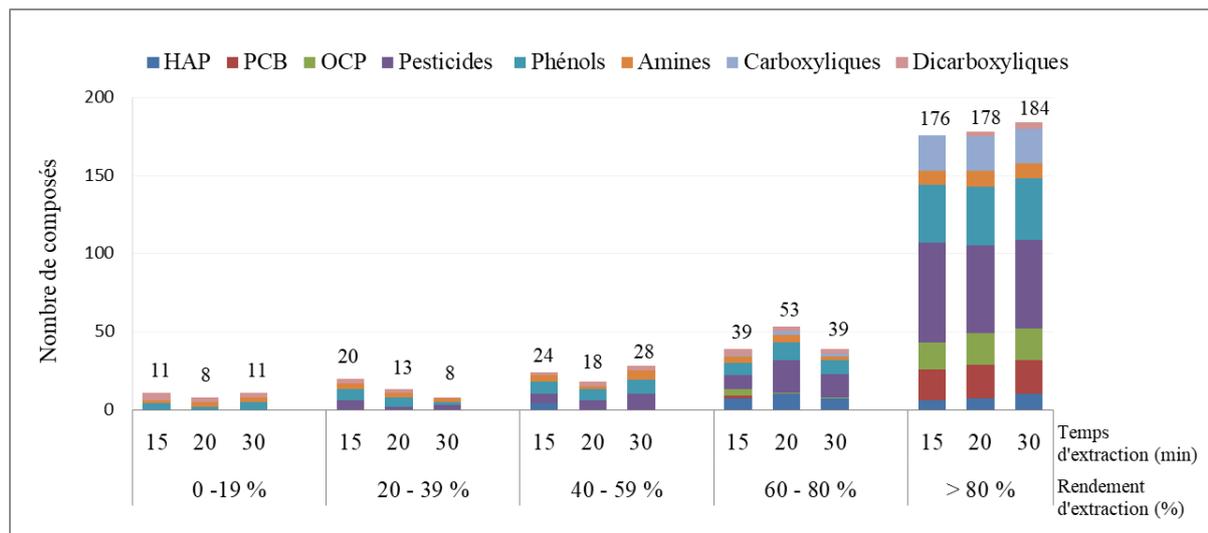


Figure 3.9 : Nombre de composés en pourcentage en fonction du rendement d'extraction des composés par ASE avec les différentes durées d'extraction (pour 270 composés)

En plus de la durée d'extraction, on a également comparé les températures d'extraction de 100°C, 150°C et 200°C pendant 20 min. On observe que la température d'extraction de 100°C ne semble pas suffisante pour extraire des composés comme les HAPs (Figure 3.10) et la température de 200°C semble trop élevée pour certains composés (Figure 3.11).

D'après les comparaisons des deux paramètres (durée et température d'extraction), on a décidé de travailler avec la méthode existante en utilisant l'ACN comme le solvant d'extraction à 150°C pendant 20 min. Pour certains composés polaires qui ne marche pas bien avec cette méthode, on peut mélanger un solvant plus polaire comme le méthanol avec l'ACN ce qui peut être permettre d'améliorer leurs rendements d'extraction (mais on n'a pas réalisé un essai pour confirmer cet hypothèse). Nous avons décidé de ne pas utiliser ce mélange pour l'extraction des composés étudiés car parmi les 310 composés, environ 200 composés ont des rendements d'extraction supérieurs à 80%, ce qui est satisfaisant. En plus, l'utilisation du méthanol est un facteur rédhibitoire du fait qu'il est incompatible avec une étape de dérivation, par la présence d'un groupement hydroxyle dans sa structure.

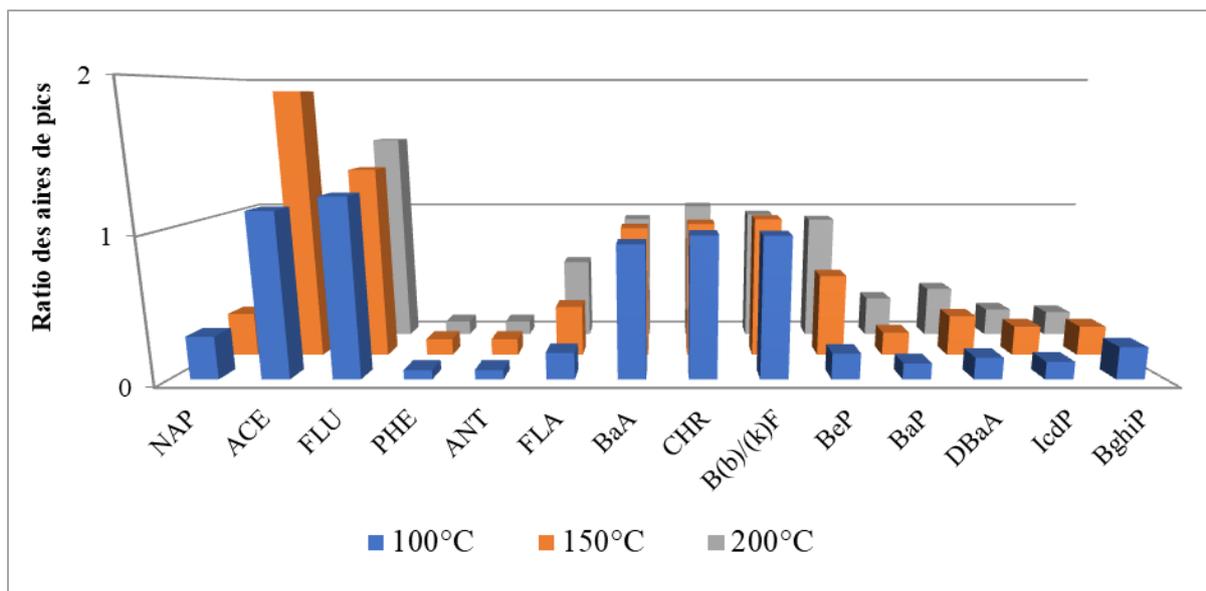


Figure 3.10: Comparaisons des températures en ASE pour les HAPs

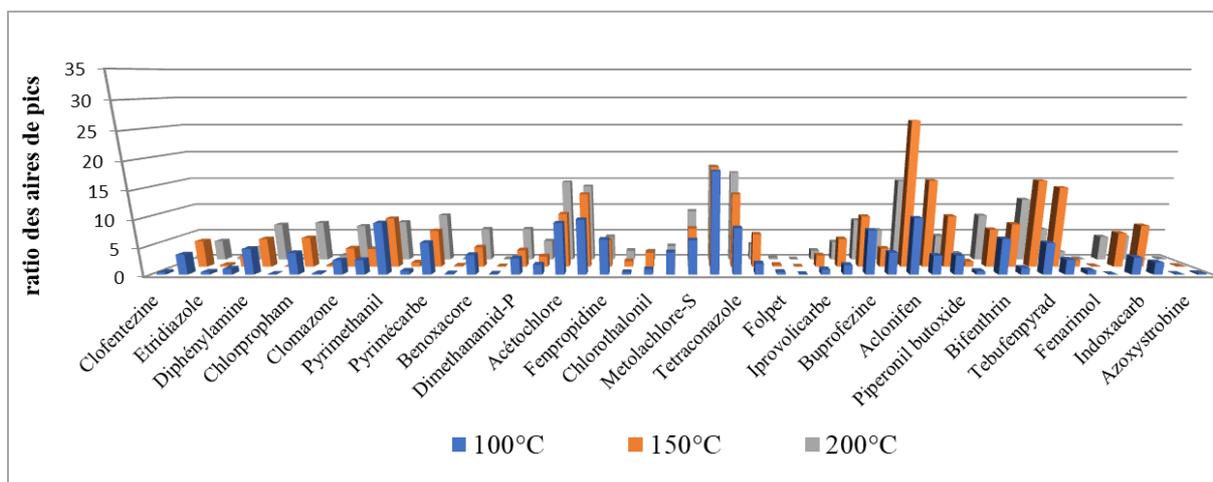


Figure 3.11: Comparaisons des températures d'extraction par ASE pour certains pesticides

## 2.2. Optimisation de l'étape de dérivation

Cette étape de dérivation, peut être réalisée de plusieurs façons. Dans les études précédentes, pour la détermination des phénols et nitrophenols dans les échantillons d'air (Morville et al., 2004), la dérivation a été faite directement dans l'échantillon extrait avec l'agent dérivant à la température de 80°C pendant une heure sous agitation, puis analysé en GC-MS. Pour les analyses des phénols dans des échantillons d'eau, l'extraction des échantillons ont été faite par SPME-GC/MS et la dérivation a été directement effectuée dans l'injecteur du GC (Jaber et al., 2007). Cette méthode était efficace mais elle n'est possible que pour des injections via la SPME. et elle est peu pratique lorsque le nombre d'échantillons est élevé.

Dans cette étude, le protocole général proposé est le couplage d'une extraction ASE, d'une purification/concentration par SPE puis analyse par SPME-GC/MS ou GC/MS. Pour ce qui concerne l'étape de dérivation des composés polaires, elle peut être réalisée de différentes manières comme ; la dérivation dans l'ASE, après l'ASE (ou avant SPE), après la SPE et directement dans

l'injecteur du GC. Mais cette dernière, du fait qu'elle n'est pas automatisable, il a été décidé de ne pas la considérer ici. La première méthode testée est donc la dérivation dans l'ASE et après l'ASE. Pour cela, trois solutions ont été préparées :

- en dopant une mousse avec une quantité du mélange de tous les composés étudiés et en ajoutant 400 µL (meilleure quantité parmi le volume qu'on a testé pour la dérivation dans l'ASE) de l'agent dérivant, dans la mousse, puis extraction de la mousse par ASE et évaporation (**Méthode dans l'ASE**),
- en dopant une mousse avec la même quantité du mélange de tous les composés étudiés et extraction de la mousse par ASE, puis ajout de 200 µL (meilleure quantité parmi les volumes testés pendant la dérivation après ASE) d'agent dérivant dans la solution extraite et dérivation à 80°C pendant une heure sous agitation et évaporation (**Méthode après ASE**),
- par extraction par ASE d'une mousse propre puis ajout dans l'extrait de la même quantité des composés étudiés et de 200 µL de MtBSTFA et dérivation à 80°C pendant une heure et évaporation.

Toutes les solutions ont été évaporées sous la hotte jusqu'à 1 mL et injecté directement dans le système GC/MS, puis les rendements de dérivation de chacune des méthodes ont été recherchés par rapport à la mousse de référence. Les rendements de dérivation dans l'ASE avec 400 uL d'agent dérivant ont été comparés avec les rendements de dérivation après l'ASE. La figure 3.12 montre clairement que la dérivation après l'ASE donne de meilleurs résultats que celle directement dans l'ASE. Les rendements après l'ASE de la plupart des composés sont supérieurs à 80% et ils varient entre 7 et 115 %. La variation du rendement pendant l'ASE est due au fait que la dispersion de l'agent dérivant dans la mousse n'est pas homogène et qu'ainsi il n'est pas en contact avec l'ensemble des composés qui doivent être dérivés. D'après les résultats obtenus, il a été décidé de dériver dans la solution obtenue après la phase d'extraction par ASE.

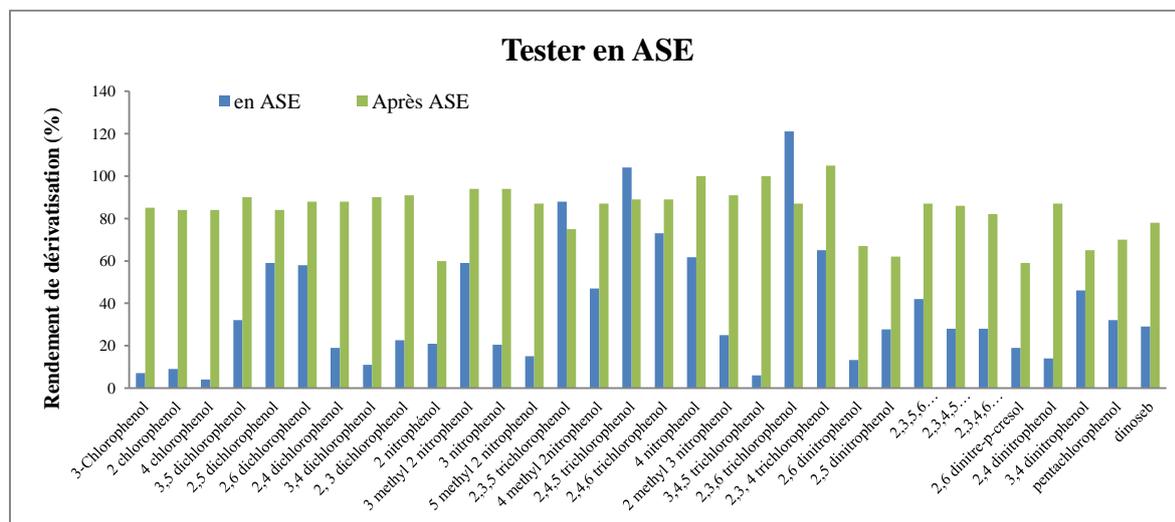


Figure 3.12 : Comparaison des rendements de dérivation dans l'ASE avec 400 uL d'agent dérivant et les rendements de dérivation après l'ASE

Dans le protocole, si la dérivation se fait après l'extraction ASE, deux solutions sont possibles : soit directement après l'ASE soit après l'étape de concentration par SPE. Les deux possibilités ont été testées en utilisant une cartouche SPE Chromabond C<sub>18</sub> et les résultats obtenus montrent deux tendances. La première montre des résultats similaires pour certains composés que la

dérivatisation ait lieu avant ou après la SPE, comme par exemple pour acides carboxyliques. On peut mentionner que les acides carboxyliques et leur forme dérivée s'absorbent à peu près la même manière sur la phase stationnaire de la cartouche SPE.

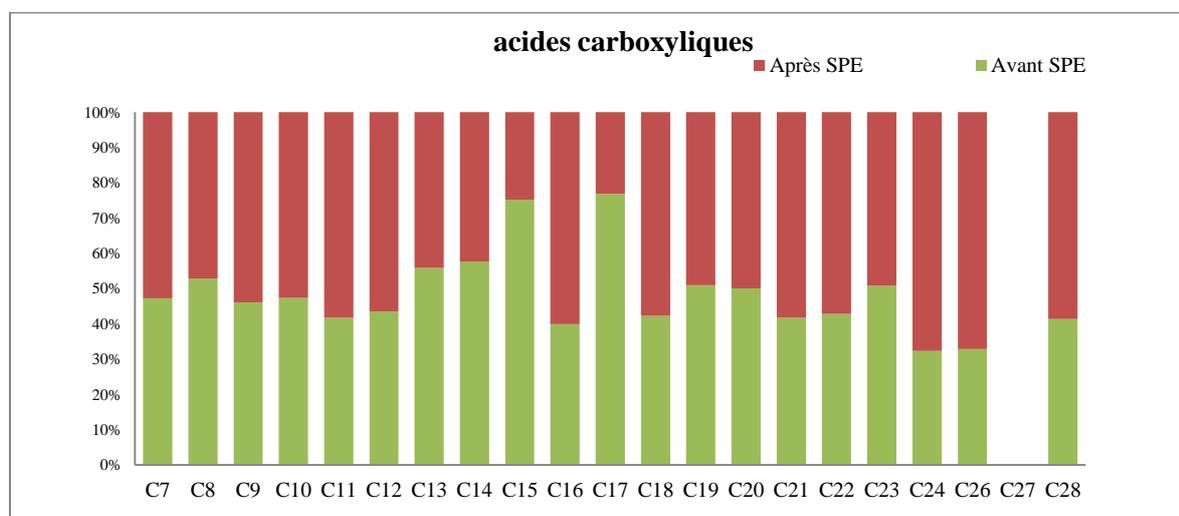


Figure 3.13 Comparaison des résultats obtenus pour les acides carboxyliques pour un test de dérivatisation avant SPE ou après SPE

La deuxième tendance montre que le rendement est meilleur avec la dérivatisation avant la SPE pour la plupart des phénols et des acides dicarboxyliques. La figure 3.14 qui compare les résultats pour les phénols, montre que la dérivatisation avant la SPE donne des résultats 1,5 à trois fois supérieurs à ceux de la dérivatisation après la SPE. De plus, les acides dicarboxyliques (Figure 3,15), montrent clairement que la dérivatisation avant la SPE donne de meilleurs résultats que ceux après la SPE. On peut conclure que l'ajout d'un groupement  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$  dans les molécules permet d'augmenter l'interaction entre la molécule et la phase stationnaire  $\text{C}_{18}$ .

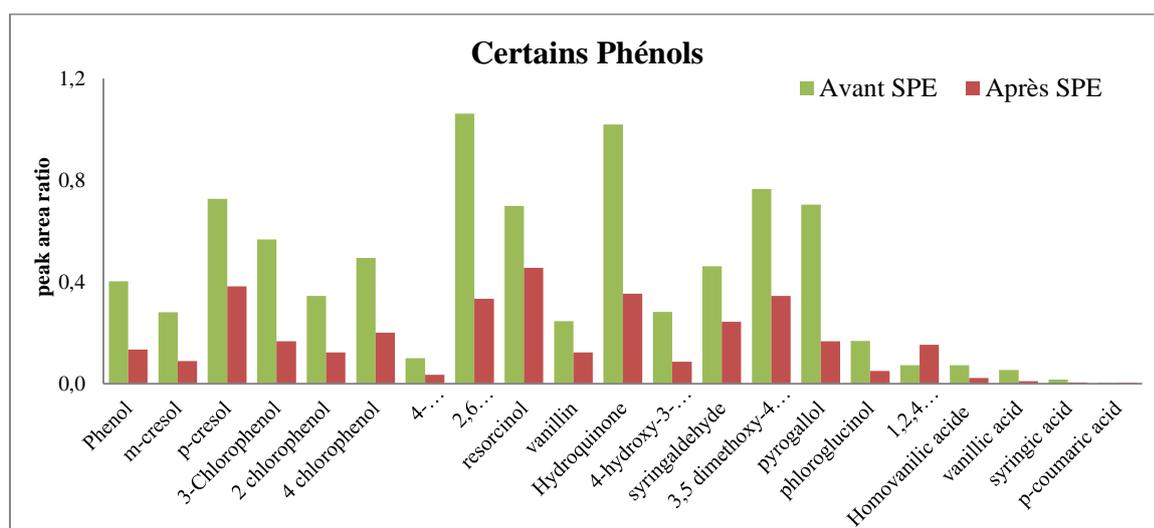


Figure 3.14 : Comparaison des ratios d'aire de signal entre la dérivatisation avant la SPE et après de la SPE

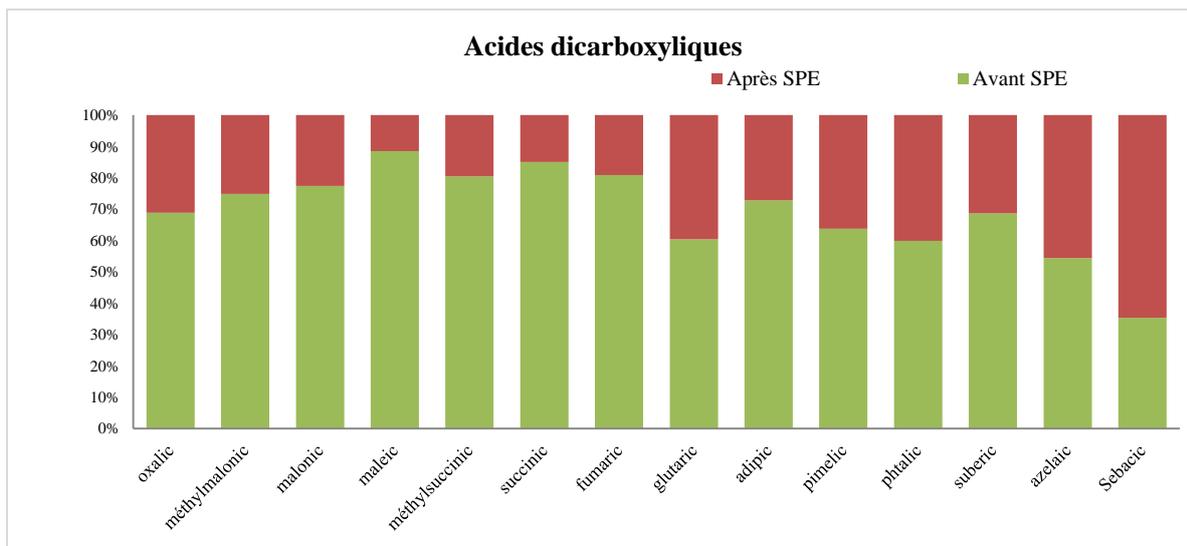


Figure 3.15 : Comparaison les résultats obtenus pour les acides dicarboxyliques pour un test de dérivation avant SPE ou après SPE

Suite aux résultats obtenus, on a décidé de procéder à l'étape de dérivation dans la solution d'extrait avec 200  $\mu$ L d'agent dérivant à 80°C pendant une heure, puis de compléter cette solution jusqu'à 1 L avec l'eau ultra pure à pH 3 (Levy et al., 2020; Lévy et al., 2018) pour procéder à l'extraction SPE. On n'a observé que la solution préparée pour la SPE contenant environ 10 % d'ACN dans de l'eau à pH 3. Ceci pouvait influencer sur la stabilité de la dérivation avant de passer l'extraction SPE. Ainsi, pour vérifier la stabilité, des solutions contenant les composés dérivés dans l'eau ont été préparées dans des flacons SPME de 20 mL avec la même proportion d'eau et d'ACN que la solution pour la SPE. Elles ont été stockées 0 et 12 heures à température ambiante et d'autres ont été stockées pendant 24, 48 et 120 heures à 4°C.

La figure 3.16 compare les aires de pic de certains composés en fonction de temps de stockage de la solution avant l'analyse. On observe qu'après 24 heures, les aires de pic ont diminué. Cependant, le temps 24 h est suffisant pour travailler car la solution SPE est préparée immédiatement après l'ASE et la dérivation et elle est extraite également tout de suite après sa préparation.

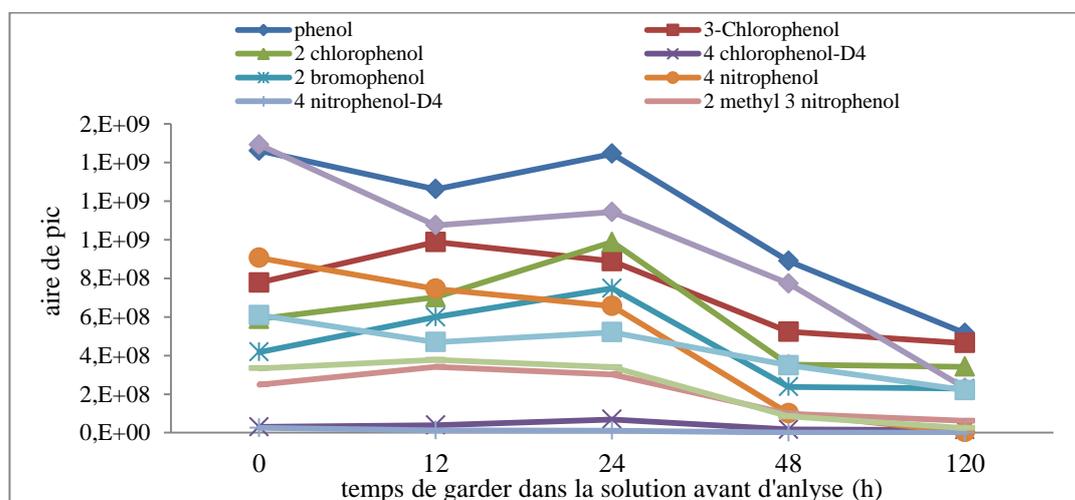


Figure 3.16 : Comparaison des temps de stockage des échantillons dans H<sub>2</sub>O pH3 avant l'analyse pour certains phénols

### 2.3. Optimisation des paramètres SPE

Après l'extraction par ASE et dérivatisation, la solution est extraite par SPE, dans le but de pré-concentrer et d'éliminer certains interférents. Il y a plusieurs paramètres qui peuvent affecter la SPE tels que ceux concernant l'échantillon (matières organiques, le volume de charge de l'échantillon), les types de cartouches et les solvants d'élution. Ces paramètres doivent être optimisés pour améliorer l'efficacité de l'extraction SPE.

Actuellement, plusieurs paramètres ont été étudiés et définis. Tout d'abord la nature de l'échantillon a été considérée car dans cette étude, l'extrait provenant de l'extraction par ASE constitué d'environ 100 mL d'acétonitrile et dérivatisé est constitué d'environ a été complété à 1 L avec de l'H<sub>2</sub>O à pH3. Généralement, la SPE sur cartouches C<sub>18</sub> concerne des échantillons d'eau mais, pour certains composés non polaires comme les HAPs très peu solubles dans l'eau, il est courant d'ajouter à la solution aqueuse un solvant organique (modificateur). Dans cette étude, la solution aqueuse contient déjà un solvant organique (~10 % ACN) qui va jouer le rôle de modifiant pour l'extraction des molécules non polaires. Pour l'extraction des HAPs dans la matrice eau, les différents solvants couramment utilisés comme modifiant sont le méthanol, le 2-propanol, l'acétonitrile et l'isopropanol. Le ratio de quantité modifiant/eau (v/v) a été étudié de 5 à 20% (Busetti et al., 2006; Sibiyi et al., 2012; Urbe and Ruana, 1997), La ratio 10 % est souvent considéré comme le ratio optimal, mais l'extraction varie également avec les différents solvants. Cependant, selon de Sibiyi (2012), avec 10% d'ACN certains HAPs n'ont pas été totalement extraits en comparaison avec 10 % de méthanol mais cela ne concernait que 2 HAPs sur les 10 étudiés. L'utilisation de 10 % d'ACN peut donc être considérée comme adéquate pour ce travail et ceci a déjà été confirmé par les résultats de l'étude de Lévy et al. (2020).

L'effet du volume d'échantillon chargé sur la cartouche est aussi important et ce volume varie de quelques millilitres à plusieurs milliers de millilitres (Chee et al., 1995; Kicinski et al., 1989). Certaines études montraient que l'extraction des HAPs a été diminuée avec l'augmentation du volume de l'échantillon (Xie, 2003), cependant l'extraction dépend également de la rétention de molécules, du type et de la nature de la phase stationnaire. Même si le volume utilisé de 1 L est important, il existe plusieurs études qui ont utilisé ce grand volume en fournissant de bons rendements sur une phase strationnaire C<sub>18</sub> comme l'étude des HAPs dans des eaux usées (Busetti et al., 2006) ou la détermination de phénols dans de l'eau (Mußmann et al., 1994). Pour le pH de la solution, le pH acide permet aux composés polaires de rester protonés et ainsi de s'absorber plus facilement sur le cartouche SPE. Ce pH a été choisi parce qu'il a été utilisé dans les études précédentes (Jaber et al., 2007; Levy et al., 2020).

Concernant les solvants d'élution, la nature de l'éluant est un paramètre très important. Un bon éluant doit permettre une bonne efficacité, une bonne sélectivité et une compatibilité pour la méthode d'analyse qui va suivre (Camel, 2003). Il peut être composé d'un seul solvant ou d'un mélange de solvants. Les HAPs peuvent être élués à partir de solvants non polaires (hexane et dichlorométhane) (Khalili-Fard et al., 2012; Urbe and Ruana, 1997), polaires comme, l'acétone, l'acétonitile et le méthanol (Mtunzi et Moja, 2013) ou à partir d'un mélange de solvants comme hexane/dichlorométhane (Xie, 2003), ou hexane/THF. A la différence des HAPs, les PCBs ont été souvent élué par de l'hexane (Wittsiepe et al., 2014) ou du dichlorométhane (Zhang and Rhind, 2011). Pour les pesticides ou les molécules polaires, l'éluant utilisé est souvent un solvant plus polaire comme l'acétate d'éthyle (Mußmann et al., 1994), l'acétonitrile (Kamel, 2010) et le méthanol (El-Osmani et al., 2014). Dans cette étude, on a travaillé avec plusieurs familles de composés, on a

donc choisi un mélange de trois solvants de différentes polarités ; le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle et l'acétonitrile pour garantir que toutes les familles étudiées puissent être correctement éluées. En outre, ces trois solvants ont un point d'ébullition modéré, ils sont évaporés facilement pour concentrer les échantillons avant leur analyse.

Le dernier paramètre concerne la phase stationnaire dont la nature doit être considérée avec attention. La phase stationnaire en SPE est similaire à la phase stationnaire des colonnes de chromatographie liquide. La phase stationnaire  $C_{18}$  est très connue et très largement utilisée pour de nombreuses familles de composés. Elle est efficace pour extraire les HAPs (Ricardo et al., 2011), les pesticides (Bonansea et al., 2013), les pesticides organochlorés (OCPs) et les PCBs (Levy et al., 2020). En plus des cartouches  $C_{18}$ , les PCBs et les OCPs ont également été extraits par des cartouches HLB (« Hydrophilic-lipophilic Balance » ou équilibre hydrophile/lipophile). Dans l'étude précédente de Lévy et al (2020), les rendements d'extraction de SPE sur  $C_{18}$  étaient supérieurs à 80 % pour la plupart des pesticides étudiés, des OCPs, des HAPs et des PCBs. Dans le cas de ce travail qui inclut des nombreux composés polaires, la cartouche  $C_{18}$  a été comparée avec des cartouches HLB,  $C_{18}$ hydra et XR-X (polymère hydrophobe en polystyrène-divinylbenène). La  $C_{18}$  hydra contient le même constituant de base que les  $C_{18}$  (silice modifiée octadécyl) mais elle a été modifiée pour être appliquée à des molécules polaires. Pour le XR-X, par leur fabrication, elle peut donner un excellent taux de récupération pour de nombreuses applications SPE pour nombreux matrices comme des drogues provenant de l'urine, du plasma, du sérum, les HAPs, les PCBs, les pesticides, les phénols dans l'eau potable et de les eaux usées, et les produits pharmaceutiques.

La figure 3.17 montre que l'utilisation de la cartouche HLB permet d'extraire de manière plus efficace les phénols et les acides dicarboxyliques. On peut donc conclure que la cartouche HLB est la plus efficace parmi les types de cartouches testées. Pour confirmer cette conclusion, on a comparé les résultats de la cartouche HLB avec ceux de la cartouche  $C_{18}$  utilisée lors de l'étude précédente. Pour les HAPs, les PCBs, les pesticides et les OCPs, les résultats obtenus pour ces deux cartouches sont similaires. En revanche, les résultats des amines donnent la même tendance que ceux observés avec les phénols et les acides. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure 3.18 et montrent clairement que l'extraction par HLB donne de meilleurs rendements que la cartouche  $C_{18}$  pour les amines.

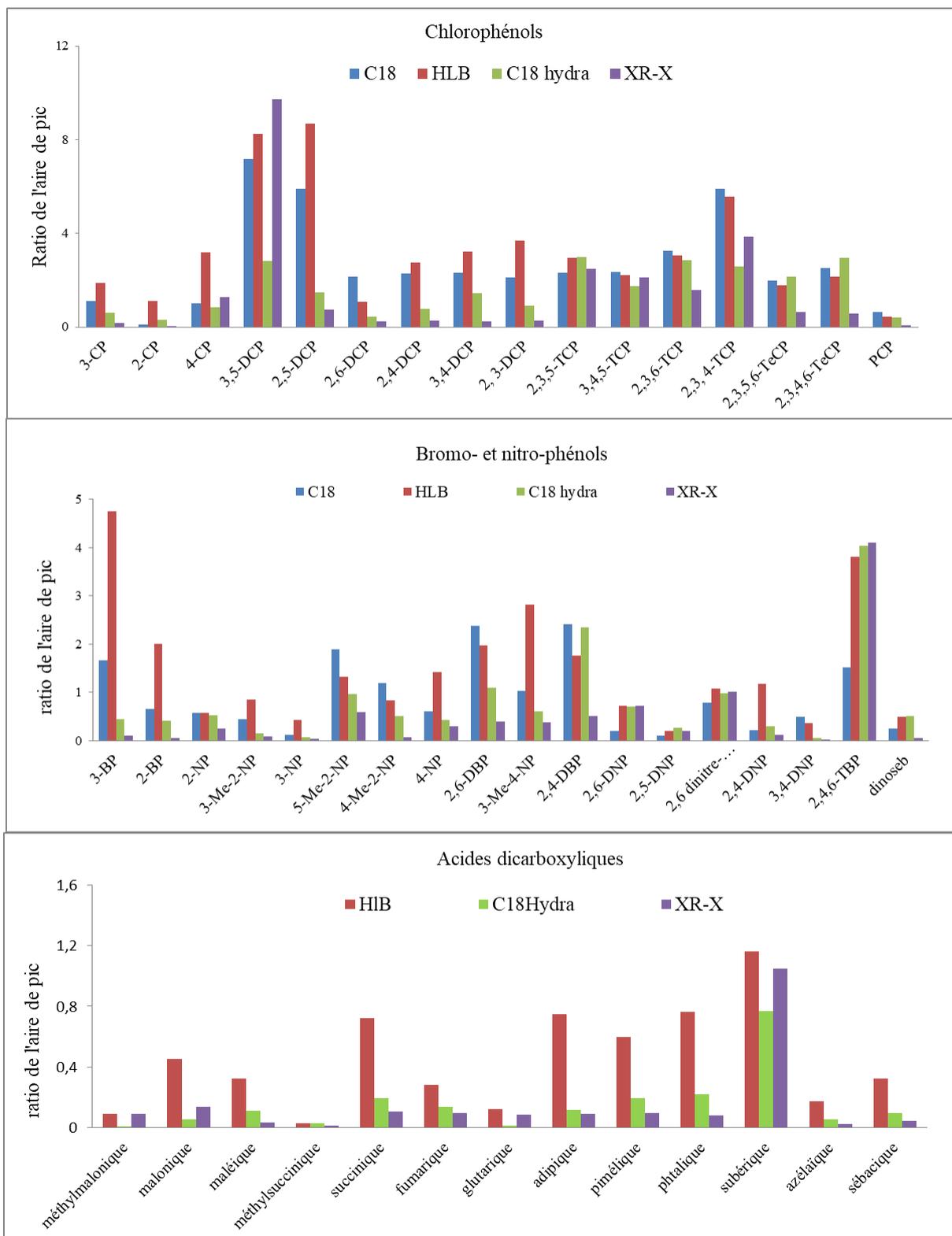


Figure 3.17 : Comparaisons des différents types de cartouche pour les phénols et les acides dicarboxyliques ; chlorophénols (en haut), bromo- et nitro phénols (au milieu) et les acides dicarboxyliques (en bas)

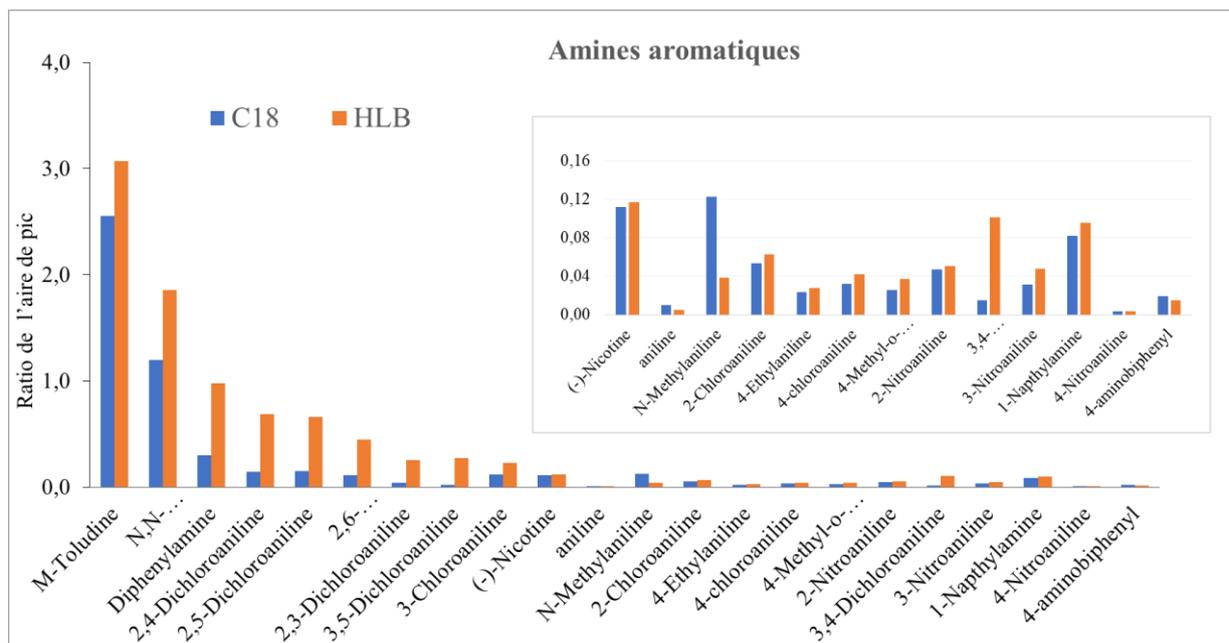


Figure 3.18 : Comparaison des cartouches C<sub>18</sub> et HLB pour les amines aromatiques

La solution pour l'extraction SPE est dans de l'H<sub>2</sub>O à pH3. Il a déjà été montré que le pH3 est approprié pour les composés polaires mais pour certaines de familles de composés comme les amines qui sont plutôt basiques, l'extraction en solution acide peut influencer leurs rendements d'extractions. Donc, des solutions entre pH3 et pH9 ont été testées (Figure 3.19). On trouve que pour les composés contenant un ou plusieurs substituants d'électronégativité élevée ou considéré comme attracteur (-NO<sub>2</sub>, -Cl), le pH n'influence pas significativement les taux d'extraction. Les pH étudiés donnaient à peu près les mêmes résultats. Par contre, pour les autres composés, l'extraction dans la solution à pH9 donnait de meilleurs résultats qu'à pH3, mais au final, comme l'extraction des amines fonctionne correctement à pH3, il a été décidé de retenir une solution aqueuse à pH3 nécessaire à l'extraction des molécules polaires comme les phénols et les acides.

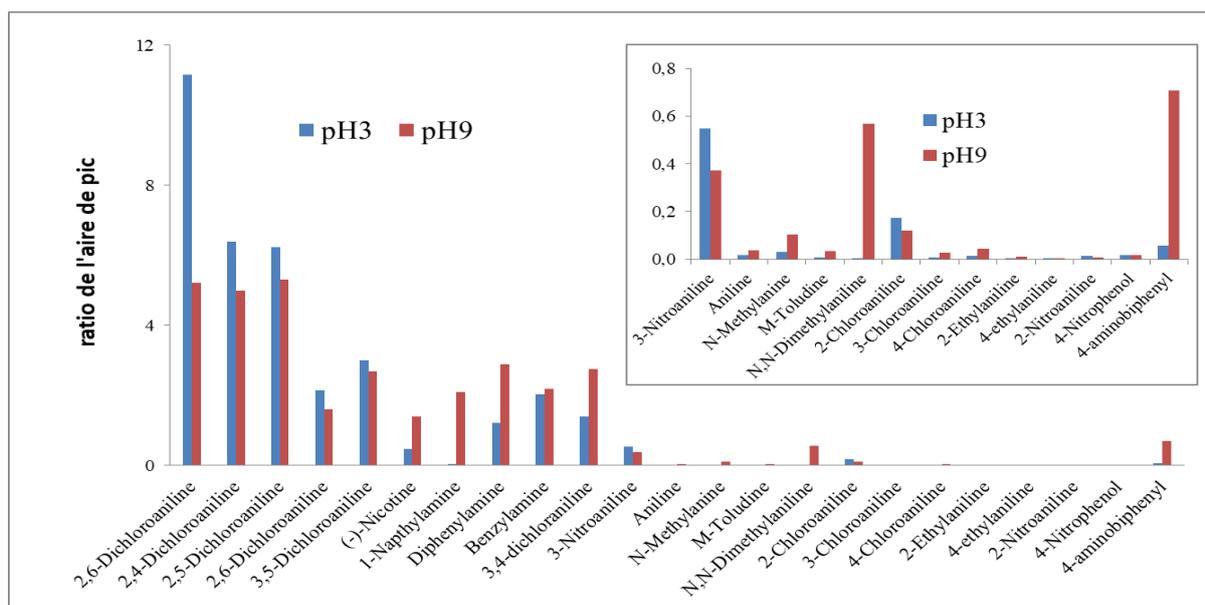


Figure 3.19 : Comparaison des taux d'extraction SPE des amines pour pH3 et pH9

### 3. Optimisation de la méthode d'analyse

Afin d'analyser les différentes familles de composés étudiés par couplage entre la chromatographie et la spectrométrie de masse, il a fallu séparer les différentes familles en 6 groupes représentés dans la figure 3.20: un groupe contenant les HAPs, PCBs et pesticides-OCPs injectés en SPME-GC/MS/MS, un groupe de pesticides semi volatiles injectés en SPME-GC-MS/MS, un groupe de pesticides peu volatiles et thermiquement instables à injecter directement en LC-MS/MS, un groupe de phénols à injecter en SPME-GC-SIM, un groupe d'amines aromatiques en SPME-GC/SIM et un groupe d'acides à injecter directement en GC-SIM.

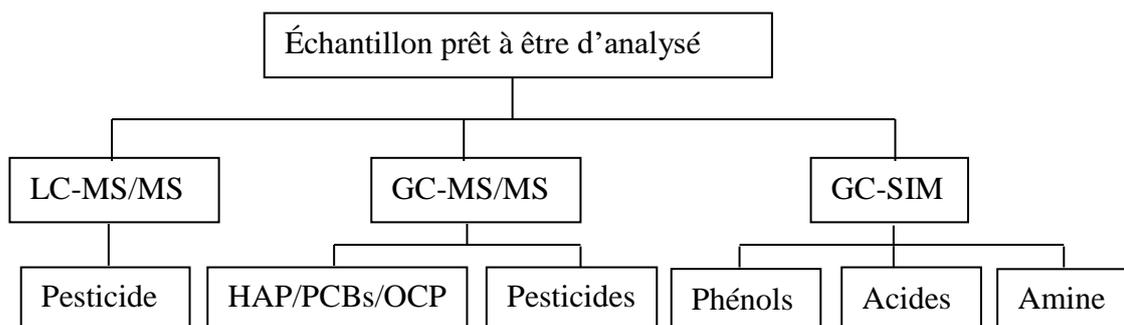


Figure 3.20 : Représentation de groupements à analyser.

Les méthodes d'analyse des trois premiers groupes ont déjà été développées par Lévy et al. (2020). Les méthodes d'analyse n'ont donc été optimisées que pour les trois derniers groupes (phénols, amines et acides). Ces trois analyses ont été réalisées en GC-MS avec un Trace GC et un spectromètre de masse simple quadripôle DSQ II (Thermo Scientific). Ce système est équipé d'un Combi-Pal permettant une injection directe liquide et une injection par l'emploi d'une fibre SPME.

La séparation a été effectuée sur une colonne Optima XLB (Macherey Nagel) de 60 m, 0.25 mm de diamètre interne et 0.25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de film. Cette colonne capillaire est constituée d'une phase silarylène (5% diphenyl-95% dimethylsiloxane) avec l'optimisation de la teneur en silarylène permettant d'améliorer la stabilité thermique et minimiser le saignement (bleeding) de la colonne ce qui réduit la contamination du système de détection et améliore la détectabilité d'analytes à l'état de traces. Cette colonne est apolaire-faiblement polaire et idéale pour la spectrométrie de masse sur trappe à ionique et sur quadripôle. Elle peut être utilisée en isotherme jusqu'à 340 °C et en gradient jusqu'à 360°C.

Le spectromètre de masse utilisé est un simple quadripôle avec une source à impact électronique (EI), ce qui permet la réalisation d'analyses en mode Full Scan (FS) et en mode SIM.

#### 3.1. Analyse des phénols dérivés par SPME-GC/MS

##### 3.1.1. Choix des ions détectés

En spectrométrie de masse, le premier paramètre qu'il faut connaître pour pouvoir caractériser les composés est leur masse moléculaire. Le détecteur peut caractériser les composés par la molécule chargée (ion) en fonction de leur masse/charge ( $m/z$ ). Cependant, le  $m/z$  caractéristique de la

molécule n'est pas toujours leur ion moléculaire, il peut-être l'ion le plus intense et le plus stable correspondant au composé.

Premièrement, il faut donc choisir l'ion caractéristique de chaque composé étudié. Pour les composés moins volatiles et thermiquement instables, il est nécessaire de dériver les composés avant de les analyser par GC-MS. Dans ce travail, la dérivation est une réaction de silylation qui permet à la molécule de réagir avec l'agent dérivant qui est le N-(*t*-butyldiméthylsilyl)-N-méthyltrifluoroacétamide (*Mt*BSTFA) (Figure 3.21). Cette réaction permet de remplacer tous les groupes hydroxylés des phénols par un groupement *t*-butyldiméthylsilyl (TBDMS) via la réaction substitution  $S_N2$  donnant un seul dérivé pour chaque phénol étudié.

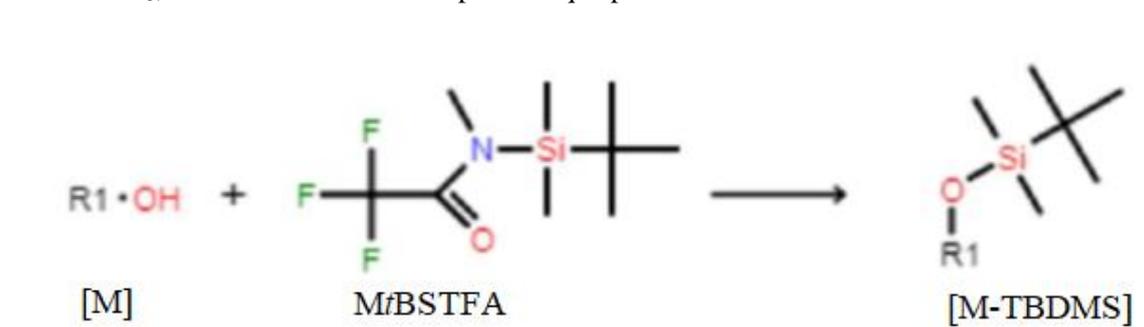


Figure 3.21 : Réaction de silylation de molécule avec *Mt*BSTFA

Les solutions dérivées sont d'abord analysées par impact électronique (EI) en mode de balayage de masse (full scan) afin d'obtenir les spécifications de masse et des  $m/z$  spécifiques. Le spectre de masse des phénols dérivés a été déterminé afin d'obtenir les fragments principaux et leur masse. Les spectres de masse de tous les phénols dérivés sont dominés par l'ion caractéristique  $[M-57]^+$  ou  $[M-C(CH_3)_3]^+$  comme  $m/z$  de base (100%), causé par le clivage du groupement *t*-butyl lors de l'ionisation EI dans le spectromètre de masse (Figure 3.22). Pour la plupart des phénols, leurs ions moléculaires  $[M]^+$  dans le spectre de masse sont souvent de très faible intensité comme les chlorophénols (environ 10%), mais certains nitrophénols, les intensités de leurs ions moléculaires ne sont pas visibles (<1%). La figure 3.23 présente le spectre de masse de 4-méthyl-3-nitrophénol silylé, il existe encore deux ions stables : un ion à  $m/z = M-103$  résultant d'une perte de neutre de  $NO_2$  des fragments principaux  $[M-C(CH_3)_3]^+$  et un ion à  $m/z = M-73$  correspondant à une élimination de l'oxygène moléculaire de  $[M-C(CH_3)_3]^+$ . Les spectres de masse obtenus sont cohérents avec l'étude précédente par Jaber et al (2007). L'avantage de la silylation avec le *Mt*BSTFA est de donner des dérivés *t*-butyldiméthylsilyl (TBDMS) caractéristiques en EI-MS et stables pendant plusieurs jours, même en présence d'humidité (Schoene et al., 1994).

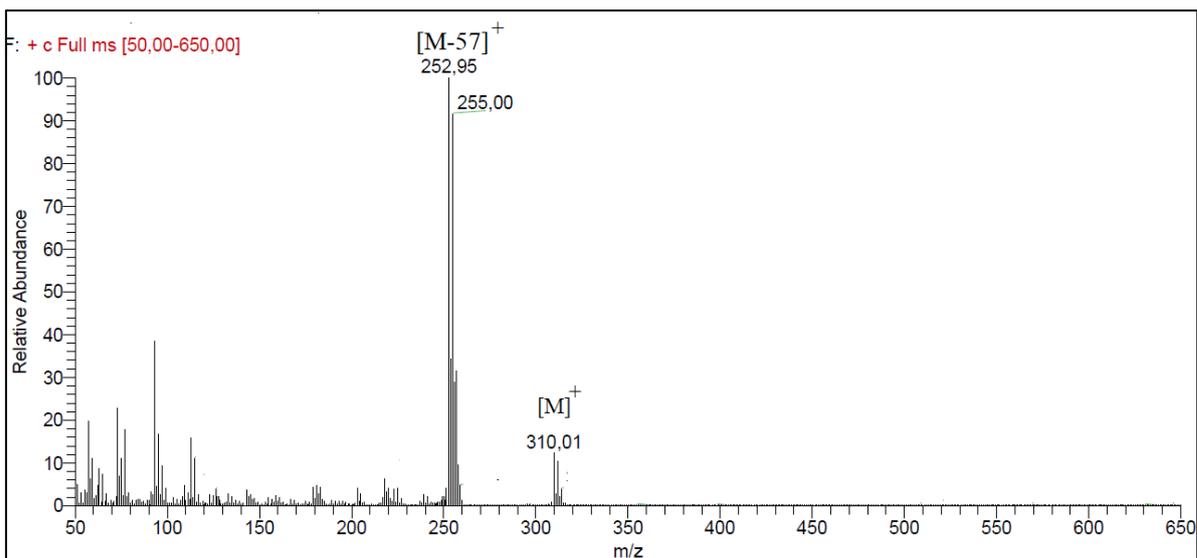


Figure 3.22 : Spectre de masse du 2,3,4-TCP dérivé (MM : 310 g mol<sup>-1</sup>)

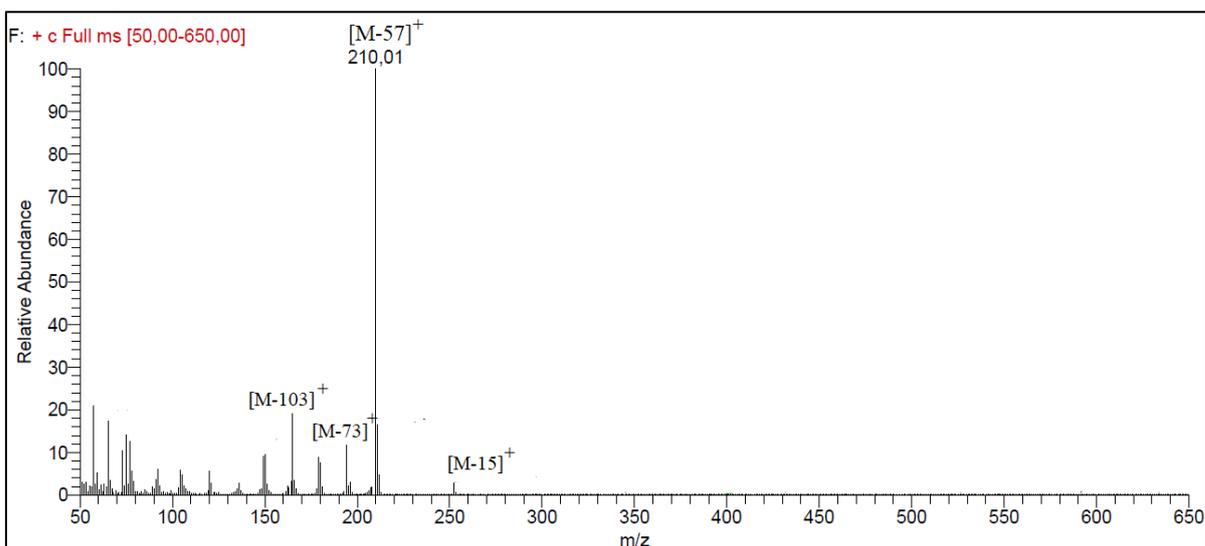


Figure 3.23 : Spectre de masse du 4-Me-3-NP dérivé (MM : 267 g mol<sup>-1</sup>)

Les ions caractéristiques choisis pour l'ensemble des phénols isolés dans le détecteur sont présentés dans le tableau 3.1. Pour la plupart des phénols, un seul ion correspondant au fragment principal  $[M-57]^+$  a été choisi, mais pour certains, deux ions caractéristiques tels que les chloro- ou bromo-phénols ont été choisis car ils présentent un autre isotope avec une intensité très élevée.

Tableau 3.1 : Ions caractéristiques choisis et temps de rétentions des phénols

Composés (Abréviation)	m/z id(abondance relative)	Tr (minute)	Composés (Abréviation)	m/z id(abondance relative)	Tr (minute)
Phénol	151(100%)	13,14	3,4,5-trichlorophénol (3,4,5-TCP)	253(100%)/255(90%)	24,26
m-cresol	165(100%)	14,24	Vanilline*	209(70%)/194(100%)	24,45
p-cresol/o-cresol	165(100%)	14,56	2,3,6-trichlorophénol (2,3,6-TCP)	253(100%)/255(90%)	24,73
3-Chlorophénol (3-CP)	185(100%)	15,86	3-méthyl-4-nitrophénol (3-Me-4-NP)	210(100%)	24,9
2-chlorophénol (2-CP)	185(100%)	15,02	2,6-dibromophénol (2,6-DBP)	307(60%)/309(100%)	24,99
4-chlorophénol (4-CP)	185(100%)	16,41	2,4-dibromophénol (2,4-DBP)	307(60%)/309(100%)	25,16
3-bromophénol (3-BP)	229(100%)/231(85%)	17,72	Hydroquinone	281(100%)	25,37
2-aminophénol (2-AP)	166 (100%)	17,7	2,3,4-trichlorophénol (2,3,4-TCP)	253(100%)/255(90%)	25,81
2-bromophénol (2BP)	229(100%)/231(85%)	17,88	4-hydroxy-3-méthoxyacetophenon	223(100%)	26,65
4-bromophénol (4-BP)	229(100%)/231(85%)	18,49	2,6-dinitrophénol (2,6-DNP)	241(100%)	28,44
3,5-dichlorophénol (3,5-DCP)	219(100%)/221(60%)	18,71	2,5-dinitrophénol (2,5-DNP)	241(100%)	28,73
3-aminophénol (3-AP)	166 (100%)	19	2,3,5,6-tetrachlorophénol (2,3,5,6-TeCP)	287(80%)/289(100%)	29,06
4-aminophénol (4-AP)	166 (100%)	19	2,3,4,5-Tetrachloropheno (2,3,4,5-TeCP)	287(80%)/289(100%)	29,37
2,5-dichlorophénol (2,5-DCP)	219(100%)/221(60%)	19,15	2,3,4,6-Tetrachlorophénol (2,3,4,6-TeCP)	287(80%)/289(100%)	29,46
2,6-dichlorophénol (2,6-DCP)	219(100%)/221(60%)	19,85	Syringaldehyde*	239(100%)/224(60%)	29,38
2,4-dichlorophénol (2,4-DCP)	219(100%)/221(60%)	19,92	3,5-diméthoxy-4 hydroxyacetophenon	253(100%)	31,02
4-hydroxybenzaldéhyde	179(100%)	20,04	2,6-dinitre-p-cresol	255(100%)	31,35
2,6-Diméthoxyphénol	196(100%)/211(60%)	20,1	2,4-dinitrophénol (2,4-DNP)	241(100%)	32,25
3,4-dichlorophénol (3,4-DCP)	219(100%)/221(60%)	20,29	3,4-dinitrophénol (3,4-DNP)	241(100%)	32,5
2, 3-dichlorophénol (2,3-DCP)	219(100%)/221(60%)	20,61	2,4,6-tribromophénol (2,4,6-TBP)	389(100%)/387(95%)	32,41
2-nitrophénol (2-NP)	196(100%)	20,58	pentachlorophénol (PCP)	323(100%)/325(75%)	34,62
3-méthyl-2-nitrophénol (3-Me-2-NP)	210(100%)	21,06	Pyrogallol	281(100%)	34,75
3-nitrophénol (3-NP)	196(100%)	21,54	phloroglucinol	411(100%)	34,95
5-méthyl-2-nitrophénol (5-Me-2-NP)	210(100%)	23,22	1,2,4-trihydroxybenzol	281(100%)	35,1
pyrocatechol	281(100%)	23,39	Homovanilic acide*	353(100%)	35,32
4- méthyl-2-nitrophénol (4-Me-2-NP)	210(100%)	23,43	vanillic acid*	339(100%)	35,53
2,3,5-trichlorophénol (2,3,5-TCP)	253(100%)/255(90%)	23,48	dinoseb	297(100%)	36,05
2,4,5-trichlorophénol (2,4,5-TCP)	253(100%)/255(90%)	23,68	syringic acid*	369(100%)	37,66
2,4,6-trichlorophénol (2,4,6-TCP)	253(100%)/255(90%)	23,68	coniferyl alcoolhol	279(100%)	38,41
4- nitrophénol (4-NP)	196(100%)	23,95	p-coumaric acid*	335(100%)	38,83
résorcinol	281(100%)	24,07	dichlorophen	439(100%)/441(80%)	43,28
2-méthyl-3-nitrophénol (2-Me-3-NP)	210(100%)	24,14	tetrabromocatechol	597(100%)/596(80%)	45,04

\*ces composés contiennent le groupement hydroxyle mais contiennent aussi d'autres fonctions chimiques comme acide, aldéhyde.

### 3.1.2. Gradient de température

La séparation des composés dans le mélange est nécessaire, même si le détecteur en mode SIM permet d'identifier les composés qui sortent au même temps de rétention mais pas avec le même m/z. Dans le cas des 66 phénols avec plusieurs isomères de position comme les 2, 3 et 4-chlorophénols, la bonne séparation permet d'identifier les isomères et améliore également la sensibilité des composés. Afin de séparer les 66 phénols, on a travaillé avec un gradient de température de four de GC qui influence l'état d'équilibre des molécules entre la phase stationnaire et la phase mobile. On a fait varier la température de la colonne afin de séparer le plus efficacement possible les composés analysés, et particulièrement ceux ayant les même m/z caractéristiques.

La figure 3.24 présente un programme de température pour séparer les phénols qui est un peu long, environ 50 min, et plutôt complexe. Ce programme commence à la température de 50°C, maintenue 5 minutes puis augmenté à 160°C au moyen d'une rampe de chauffage de 40°C/min. Après avoir maintenu à 160°C durant 1 min, la pente est réduite à 5°C/min jusqu'à atteindre la température de 180°C en maintenant 1 min et réduction à nouveau de la pente jusqu'à arriver de 240°C. Enfin, une pente de 10°C/min permet alors de porter la température à 300°C pour terminer avec un pallier d'une durée de 10 min. Ce gradient de température permet de séparer presque tous les phénols, sauf que 8 composés de 4 paires d'isomères sont coélus et ne peuvent pas être identifiés comme le *p*-crésol et l'*o*-crésol, les 2,6- et 2,4-dichlorophénols, les 3- et 4-aminophénols, et les 2,4,5- et 2,4,9-trichlorophénols. Pour les composés caractérisés par différents m/z, même si certains ont des temps de rétention proche, il est possible de les identifier. Le gradient de température utilisé

est donc considéré comme efficace pour séparer les phénols étudiés. Les temps de rétentions de chaque phénol en utilisant le gradient optimisé sont présentés dans le tableau 3.1.

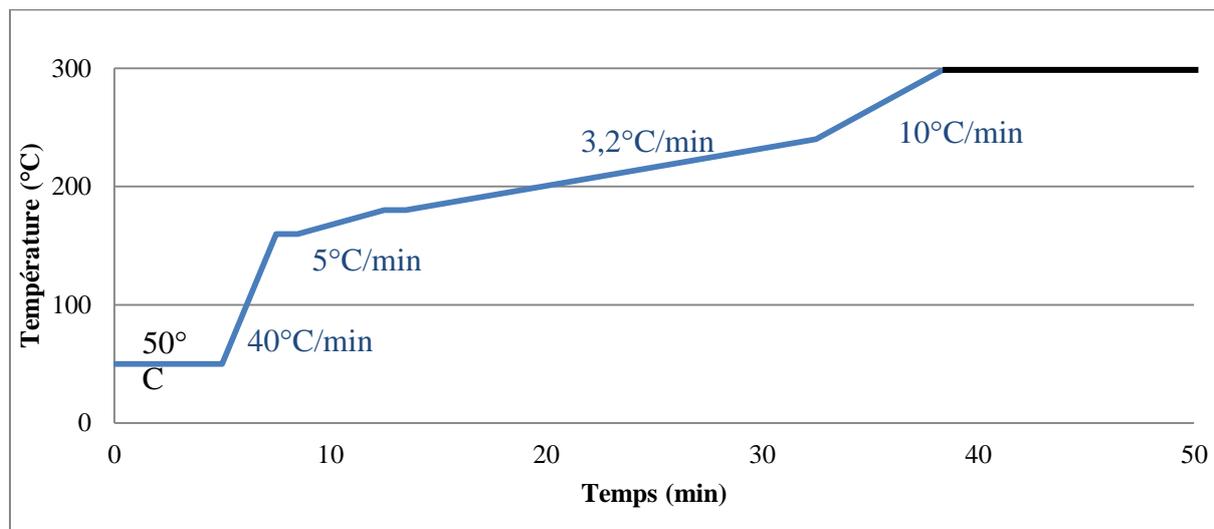


Figure 3.24 : Gradient de température utilisée pour les phénols

### 3.1.3. Optimisation de certains paramètres SPME pour les phénols dérivés

Afin d'analyser les échantillons, la méthode d'injection via la micro-extraction sur phase solide (SPME) a été choisie du fait de sa limite de détection très faible et de sa fonction comme une étape de pré-nettoyage (dans l'échantillon, il y a les autres composés qu'on ne veut pas détecter en même temps que les phénols, comme les pesticides qui sont considérés comme des contaminants). Plusieurs paramètres influencent l'efficacité d'extraction, tels que la fibre SPME, le temps d'extraction, la température d'extraction, l'effet du pH et la force ionique. Dans l'étude précédente, pour l'analyse des phénols dans l'eau de pluie par SPME-GC-MS (Jaber et al., 2007), les phénols ont été extraits d'abord par SPME et dérivés en introduisant du MtBSTFA liquide dans l'injecteur. Dans ce cas, les meilleures conditions de travail pour les phénols étaient l'utilisation de fibre PA pendant 40 min à température ambiante et à pH3.

Dans ce travail, les phénols sont dérivés avant d'extraction par SPME, on a alors testé certains paramètres, car la polarité des phénols a changé du fait que l'extraction SPME se fait sur des molécules dérivatisés. Premièrement, on a comparé trois types de fibres : la PDMS 100  $\mu\text{m}$  qui est couramment utilisée pour les composés plus volatiles du non polaire au moyennement polaire, la PDMS-DVB 65  $\mu\text{m}$  pour les composés les plus volatiles et les plus polaires comme les alcools et les amines, et la PA 85  $\mu\text{m}$  pour les composés semi-volatiles et plus polaires. On a préparé 1 mL de 10  $\text{mg L}^{-1}$  des phénols dans de l'ACN avec 50  $\mu\text{l}$  de MtBSTFA, puis dérivatisation à 80°C pendant une heure sous agitation (Morville et al., 2004). Ensuite, trois vials de SPME ont été préparés avec 20  $\mu\text{l}$  de phénols dérivé et complété par l'eau à pH3 et 1,5 % de NaCl jusqu'à 20 ml (Concentration finale 10  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). Les trois solutions ont été analysées avec les trois différentes fibres.

La figure 3.25 présente les aires des pics pour chaque composé et pour chaque fibre. Les résultats obtenus concernant la capacité d'adsorption des trois fibres sont dans les conditions fixées (40 minutes de temps d'extraction, 60°C température d'extraction et pH3, 1,5% NaCl), la PDMS donne les meilleurs résultats. Ce résultat obtenu est très différent de celui de l'étude de Jaber et al (2007) et il peut être expliqué par le fait que les phénols dérivés sont moins polaires et plus volatiles que les phénols non dérivés. Les phénols dérivés s'adsorbent mieux sur une fibre PDMS. Pour confirmer ce résultat, on a re-testé en injectant trois solutions avec la fibre PDMS et trois solutions avec la fibre PA. Les résultats obtenus montrent la même tendance que lors du premier test, mais pour les composés plus petits et plus volatiles les aires des pics ne sont pas très différentes (phénols, crésol, aminophénol...). L'utilisation de la PDMS permet d'extraire plus du double de ces phénols par rapport à la fibre PA, tandis que les composés dérivés plus polaires et moins volatiles, sont un peu mieux extraits avec la fibre PDMS qu'avec la fibre PA. Le coefficient de variation absolue obtenu est inférieur à 30%, donc pour l'analyse des phénols dérivés, la fibre PDMS a été retenue.

Puisque la technique SPME est basée sur un équilibre entre la phase solide (la fibre) et la phase liquide (échantillon), le temps mis pour obtenir cet équilibre détermine la quantité maximale d'analytes pouvant être extraite par la fibre et donc la sensibilité de la méthode. Il faut ainsi optimiser le temps effectif permettant d'atteindre l'équilibre. Pour cela, les aires des pics de solutions à 10  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (pH3, NaCl 1,5%) des phénols dérivés pour des temps d'extraction de 20, 30 et 40 minutes ont été comparés. La figure 3.26 montre les aires de pics de chaque composé pour chaque temps d'extraction. Certains composés ont atteint l'équilibre au bout de 30 minutes avec une légère baisse de l'intensité après 40 minutes. D'autres ont atteint l'équilibre à 40 minutes. Dans le but d'extraire au mieux l'ensemble des composés, il a été choisi de travailler avec un temps d'extraction de 40 minutes.

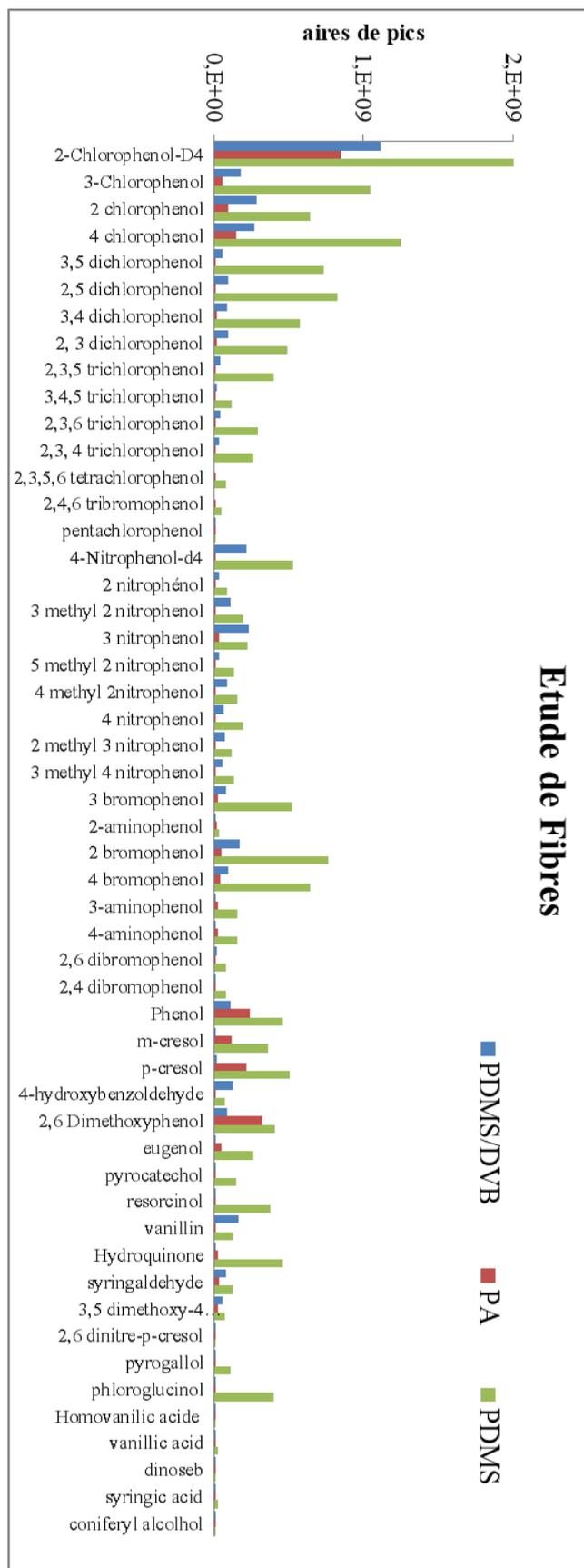


Figure 3.25 : Comparaison de l'efficacité d'adsorption de 3 fibres : PDMS 100 µm, PA 85 µm, PDMS-DVB 65 µm, pour les phénols dérivés

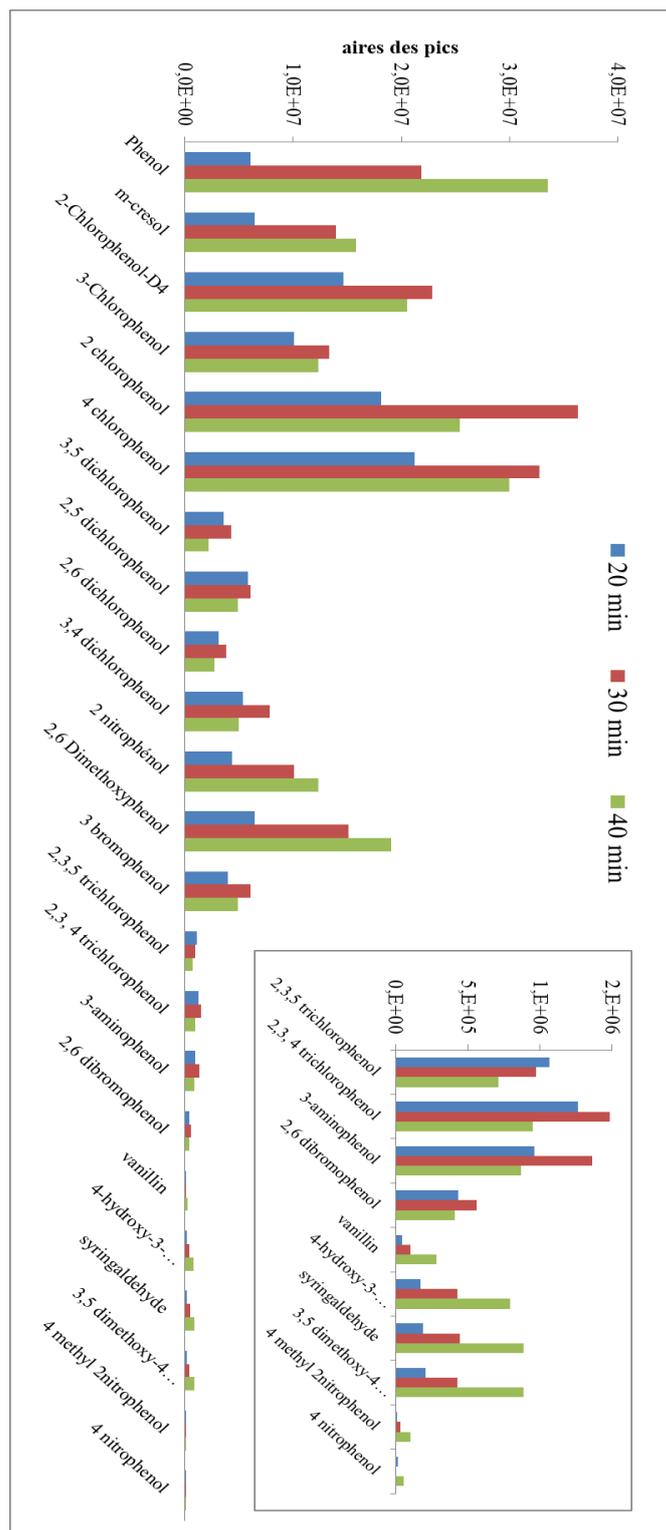


Figure 3.26 : Effet du temps d'extraction des phénols pour 20, 30 et 40 min

Enfin, le dernier paramètre testé est la température d'extraction. En mode immersion directe, la température contrôle la vitesse de diffusion des analyses vers la fibre car l'augmentation de la température permet de réduire l'influence des interactions électrostatiques et donc de favoriser l'adsorption (Jaber et al., 2007; Lord et Pawliszyn, 2000). La comparaison de quatre températures : 40, 50, 60 et 70°C a été réalisée pour la solution à 10 µg L<sup>-1</sup> avec 40 minutes de temps d'extraction. Quand on a comparé l'aire des pics de chaque composé avec les différentes températures, on a

observé que les aires obtenues sont du même ordre de grandeur pour les températures étudiées et elles ont légèrement baissé à 70°C mais, si on regarde les ratios d'aires par rapport aux étalons internes, il semblerait que l'augmentation de la température n'ait pas d'effet significatif sur l'efficacité d'adsorption des phénols. Donc, on a décidé de travailler à la température 60°C, car on a déjà travaillé avec cette température pour optimiser les autres paramètres.

En conclusion, la méthode d'analyse des phénols par SPME-GC/SIM avec les paramètres optimisés permet de détecter la plupart des phénols étudiés, sauf les 4 dinitrophénols, le 2,6-dinitro-*p*-crésol, et le tétrabromocatéchol. Pour le tétrabromocatéchol, la sensibilité en spectrométrie de masse était déjà faible en injection liquide. Pour les autres, les fibres étudiées ne permettent pas de les extraire. Donc, ces molécules seront rajoutées dans la méthode d'analyse des acides qui se fera via une injection liquide.

### 3.2. Analyse des acides dérivés par GC/MS

Le deuxième groupe de composés étudiés, les acides, sont des composés polaires. Ils sont donc également dérivés avant leur analyse en GC-MS. La solution, 1mL à 10 mg.L<sup>-1</sup> du mélange de tous les acides étudiés et 50 µL M<sub>1</sub>BSTFA ont été dérivés à 80°C pendant une heure sous agitation. La solution dérivée a ensuite été injectée en mode liquide afin de chercher les ions caractéristiques pour chaque acide. Les acides étudiés se divisent en deux groupes ; les acides monocarboxyliques et les acides dicarboxyliques. Les ions m/z choisis pour les acides monocarboxyliques sont les pics de base correspondant aux fragments principaux [M-57]<sup>+</sup> (Figure 3.27). Pour les acides dicarboxyliques, même si les deux fonctions-COOH sont totalement dérivés, leurs ions de base sont également le fragment [M-57]<sup>+</sup> (Tableau 3.2).

Après avoir choisi les ions caractéristiques des acides, les conditions pour la chromatographie a été effectué. Afin de déterminer le gradient de température, la solution du mélange des acides dérivés à 10 mg L<sup>-1</sup> a été utilisée. Le gradient de température optimisé est représenté sur la figure 3.28. Il a une durée totale de 45 minutes. Ce gradient permet de séparer presque tous les composés, sauf deux paires de quatre composés qui ont des temps de rétention très proches mais comme ils n'ont pas les mêmes ions, on peut les identifier. Les temps de rétentions de tous les acides ainsi obtenu sont présentés dans le même tableau avec les ions caractéristiques (Tableau 3.2).

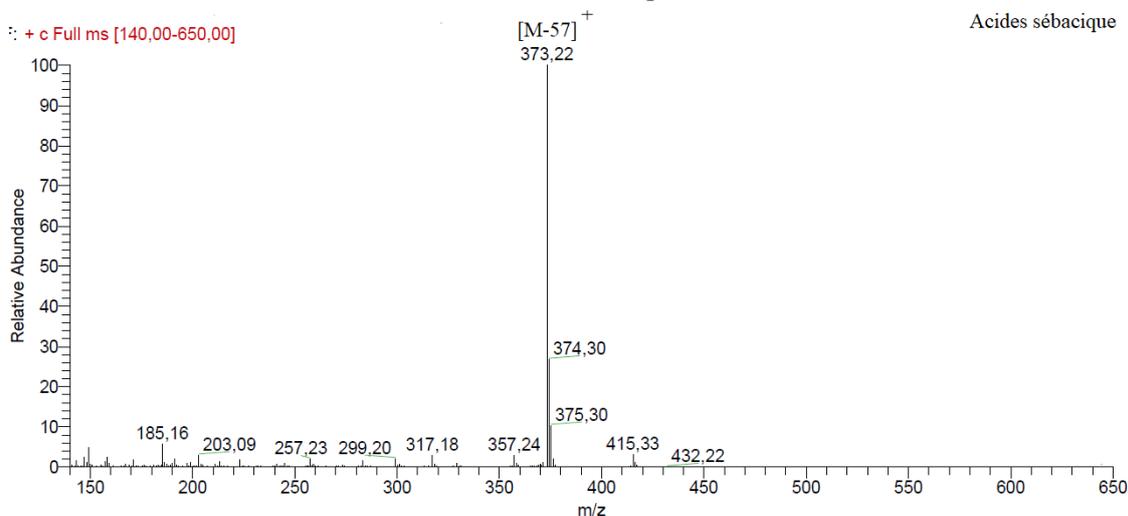


Tableau 3.2 : Ion caractéristiques choisies et temps de rétentions des acides

Monoacides (Abréviaton)	Ions	tr (min)	Diacide	Ions	tr (min)
Acide heptanoïque (C <sub>7</sub> )	187,1	11,92	Acide oxalique	261 (80%)	14,1
Acide octanoïque (C <sub>8</sub> )	201,3 (100%)/202,4(55%)	13,3	Acide malonique	275 (90%)	15,65
Acide nonaoïque (C <sub>9</sub> )	215,2(100%)/216,6(30%)	14,81	Acide méthylmalonique	289 (80%)	15,83
Acide décanoïque (C <sub>10</sub> )	229,0 (100%)/230,0(25%)	16,34	Acide maléique	287 (100%)	17,26
Acide undécanoïque (C <sub>11</sub> )	243,0 (100%)/244,0(25%)	17,85	Acide méthylsuccinique	303 (90%)	17,5
Acide dodécanoïque (C <sub>12</sub> )	257,0 (100%)/258,6(20%)	19,38	Acide succinique	289 (85%)	17,42
Acide tridécanoïque (C <sub>13</sub> )	271,1 (100%)/272,7(25%)	20,83	Acide fumarique	287 (100%)	17,81
Acide tétradécanoïque (C <sub>14</sub> )	285,3(100%)/286,3(35%)	22,23	Acide glutarique	303 (100%)	18,93
Acide pentadécanoïque (C <sub>15</sub> )	299,1(100%)/300,8(30%)	23,58	Acide adipique	317 (100%)	20,52
Acide hexadécanoïque (C <sub>16</sub> )	313,2 (100%)/314,2(30%)	24,92	Acide pimélique	331 (100%)	21,85
Acide heptadécanoïque (C <sub>17</sub> )	327,3 (100%)/328,3(25%)	26,11	Acide phtalique	337 (85%)	22,93
Acide octadécanoïque (C <sub>18</sub> )	341,2 (100%)/342,2(20%)	27,12	Acide subérique	345 (100%)	23,35
Acide nonadécanoïque (C <sub>19</sub> )	355,3 (100%)/357,3(25%)	28,02	Acide azélaïque	359 (100%)	24,70
Acide éicosanoïque (C <sub>20</sub> )	369,3 (100%)/370,3(35%)	28,86	Acide sébacique	373 (100%)	25,92
Acide henéicosanoïque (C <sub>21</sub> )	383,3 (100%)/384,3(35%)	26,69			
Acide docosanoïque (C <sub>22</sub> )	397(100%)/398 (45%)	30,53			
Acide tricosanoïque (C <sub>23</sub> )	411,4 (100%)/412,4(40%)	31,43			
Acide tetracosanoïque (C <sub>24</sub> )	425,4 (100%)/426,4(35%)	32,42			
Acide hexacosanoïque (C <sub>26</sub> )	453,4 (100%)/454,4(40%)	34,81			
Acide heptacosanoïque (C <sub>27</sub> )	467,4(100%)/468,4(40%)	36,3			
Acide octacosanoïque (C <sub>28</sub> )	481,4(100%)/482,4(35%)	38,03			
Acide triacontanoïque (C <sub>30</sub> )	509,5 (100%)/510,5(40%)	42,58			
Acide gallique	569(100%)	29,49			
acide linoléique	337(100%)	26,92			
acide oléique	339(100%)	26,94			

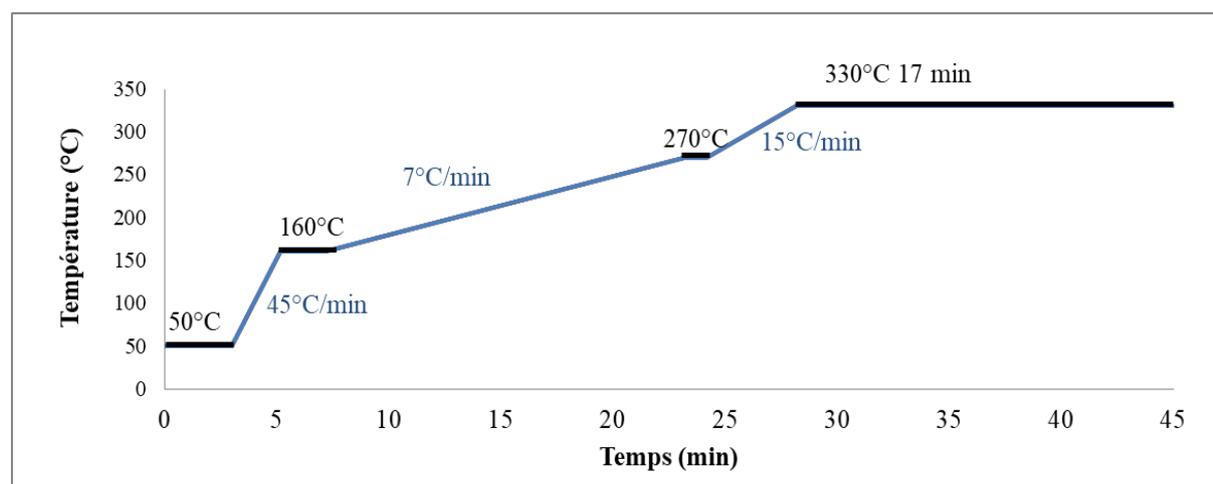


Figure 3.28 : Gradient de température optimisé pour la séparation des acides

La dernière condition qu'il faut définir pour les acides est le type d'injection. Puisque la GC/MS peut introduire les échantillons de deux façons différentes en liquide et SPME et que les acides n'ont encore jamais été testés en SPME, les deux types d'injection pour les acides ont été envisagés. La solution de 1mL contenant 100 ng d'acides dérivés a été analysée de deux manières différentes : 1) injection en liquide (2  $\mu$ L en mode splitless) et 2) injection en SPME avec la fibre PDMS/DVB 65 $\mu$ m (225  $\mu$ L de cette solution dans 20 mL d'eau distillé pH3 NaCl 1,5%). La fibre PDMS/DVB utilisée dans ce test a déjà été sélectionnée parmi les autres fibres (PDMS, PA et PDMS/DVB/CAR) car elle était plus efficace pour les acides dérivés que les autres fibres. Aucune publications sur l'analyse des acides carboxyliques par SPME n'as été trouvée dans la littérature.

Les résultats concernant les aires des pics obtenus par deux différentes méthodes d'injection sont reportés dans la figure 3.29. Les deux graphes des acides carboxyliques et des acides dicarboxyliques montrent clairement que l'injection directe en liquide est plus efficace que l'injection SPME. Selon les résultats obtenus, on peut l'expliquer par l'efficacité d'adsorption de la fibre qui ne permet pas d'extraire totalement les acides. Ainsi, pour les, acides, on a choisi de les analyser en injection liquide par GC-MS.

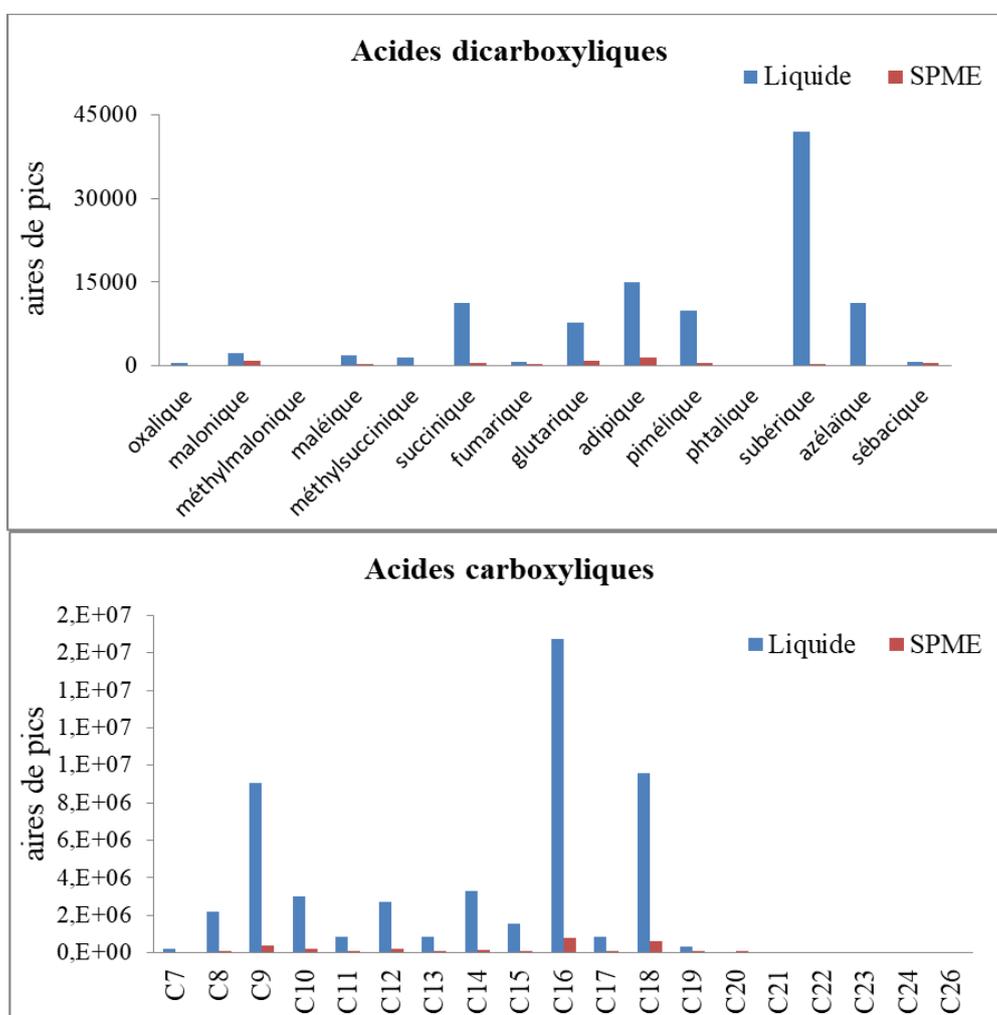


Figure 3.29 : Comparaison des modes d'injection des acides ; injection en liquide et en SPME

### 3.3. Analyse des amines par SPME-GC/MS

Pour analyser les amines aromatiques dans l'échantillon, on a décidé d'utiliser la méthode SPME-GC-MS puisque l'utilisation de la SPME permet de diminuer les limites de détection d'un facteur 5 en comparaison avec l'injection directe en liquide (Lucaire et al., 2018). Selon Lucaire et al (2018), les ions caractéristiques pour les amines aromatiques ont déjà été déterminés. Dans ce travail, on a également vérifié les ions caractéristiques des amines en utilisant le détecteur quadripôle en mode de balayage (impact électronique, 70 eV). Les détails des ions pour la quantification et l'identification de chaque amine sont listés dans le tableau 3.3 avec leurs abondances relatives et leurs temps de rétentions correspondant au gradient optimisé.

Tableau 3.3 : Ions caractéristiques pour la quantification et l'identification, et temps de rétention des amines.

Numéro	Composés	m/z (abondance relatif, %)	Tr (min)
1	aniline	93	11.87
2	Benzylamine	106(100%)/79(40%)	12.60
3	N-Methylaniline	106(100%)/77(20%)	13.69
4	M-Toludine	106(100%)/77(20%)	13.85
5	N,N-Dimethylaniline	120(100%)/77(20%)	14.20
6	2-Chloroaniline	127(100%)/65(19%)	15.15
7	2-Ethylaniline	106(100%)/121(25%)	15.70
8	4-Ethylaniline	106(100%)/121(25%)	15.99
9	3-Chloroaniline	127(100%)/65(20%)	16.95
10	4-chloroaniline	127(100%)/65(20%)	17.07
11	2,6-DiChloroaniline	161(100%)/163(60%)	18.03
12	4-Methyl-o-phenylenediamine	122(100%)/77(20%)	19,76
13	2,4-Dichloroaniline	161(100%)/163(60%)	20.41
14	2,5-Dichloroaniline	161(100%)/163(60%)	20.49
15	(-)-Nicotine	84(100%)/133(20%)	20.66
16	2,3-Dichloroaniline	161(100%)/163(60%)	20.90
17	3,5-Dichloroaniline	161(100%)/163(60%)	22.31
18	2-Nitroaniline	138(80%)/65(100%)	22.53
19	3,4-Dichloroaniline	161(100%)/163(60%)	23.03
20	3-Nitroaniline	138(65%)/65(100%)	24.37
21	1-Naphtylamine	143(100%)/115(90%)	25.22
22	Diphenylamine	169(100%)	26.28
23	4-Nitroaniline	138(80%)/65(100%)	26.28
24	4-aminobiphenyl	169(100%)	28.20

Normalement, la séparation des amines aromatiques a été effectuée sur une colonne polaire du type CAM 30 m × 0,25 mm ; 0,25 µm (Agilent) (Zhu and Aikawa, 2004), ou une colonne moins polaire comme DB-VRX 20 m × 0,18 mm ; 1 µm (Agilent) (del Nogal Sánchez et al., 2012) ou VF-Xms 20 m × 0,15 mm ; 15 µm (Factor Four) (Lucaire et al., 2018). Dans cette étude, la colonne XLB a été utilisée (Macherey Nagel, Optima XLB 60 m × 0,25 mm ; 0.25 µm). Cette colonne a une phase stationnaire et une polarité similaire de celle de la VF-Xms. Cette colonne est constituée de 5%

Diphényl/95% Diméthyl-polysiloxane avec l'insertion de groupements silylène, ce qui permet d'être plus polaire que la phase stationnaire de 5% Dihényl/95% Diméthyl-polysiloxane et permet d'augmenter la sélectivité pour les composés aromatiques. De plus, cette colonne est également utilisée pour la séparation des phénols et des acides. Son utilisation permet d'éviter le changement de colonne pour l'analyse des différentes familles de composés.

Afin de séparer les amines, le gradient de température a été déterminé en préparant une solution des amines à 10 mg L<sup>-1</sup>. Le gradient de température retenu est représenté sur la figure 3.30 avec un temps total de 33 minutes. Avec la colonne Optima XLB et le gradient déterminé, il n'a y que la diphénylamine et la 4-nitroaniline sont co-élués, mais les autres composés, ils sont bien séparés. Le chromatogramme typique en mode full scan est présenté dans la figure 3.31.

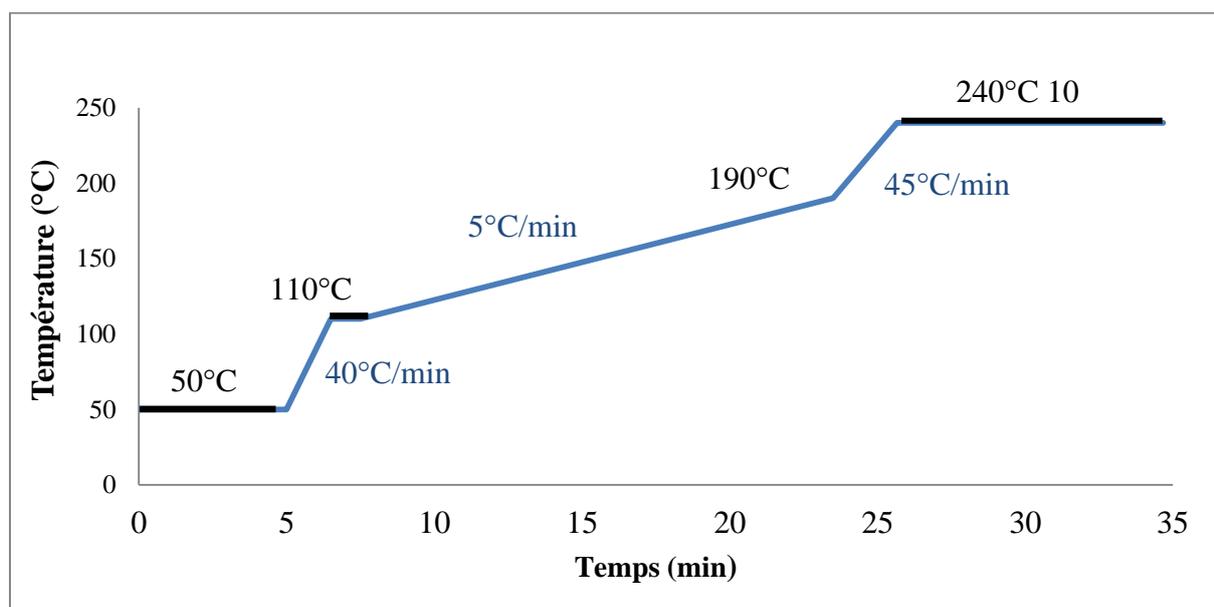


Figure 3.30 : Programme de température utilisé pour séparer les amines

Pour l'injection des amines en SPME, de nombreuses études ont montré que le mode immersion directe en SPME est meilleur que le mode en espace de tête, ce qui peut être relié avec la volatilité des amines aromatiques (Müller et al., 1997). Pour les autres paramètres, on a d'abord regardé l'effet du pH. Généralement, la quantité d'amines aromatiques adsorbées par la fibre doit être renforcée par un pH élevé, car ces conditions garantissent que les amines sont dans leur forme neutre. L'analyse des amines avec la présence simultanée de sels et de conditions basiques devrait améliorer la sensibilité de la méthode d'extraction SPME (Arthur et Pawliszyn, 1990; Buchholz et Pawliszyn, 1993). Cependant, Müller et al (1997) a testé les pH7,6-NaCl et pH11-NaCl et il a démontré que l'ajout de pH et de sel n'a pas conduit à une augmentation significative de la quantité adsorbée des composés étudiés. Dans cette publication seule l'o-toluidine et certains chloro- et dichloro-anilines ont été étudiés, son observation ne peut donc pas être expliquée pour les autres amines. Lucaire et al (2018) ont testé l'effet de pH (pH 6 et 9) pour 24 amines et, pour certains composés comme la nicotine, leur forme neutre est à pH supérieur à 8,02. A pH 6, elle est sous la forme ionisée, donc peu adsorbée, au contraire à pH 9, il a été extrait.

En ce qui concerne la température et la durée d'extraction, Lucaire et al. (2018) ont proposé une température de 40°C et un équilibre atteint pour la plupart des amines vers 60 min. En revanche une température de 80°C permet d'atteindre l'équilibre vers 40 minutes. Concernant le choix de la fibre,

plusieurs études ont testé les différents greffages et c'est la fibre PDMS/DVB/CAR qui a été retenue comme celle fournissant le meilleur compromis pour les amines aromatiques (Lucaire et al., 2018; Müller et al., 1997).

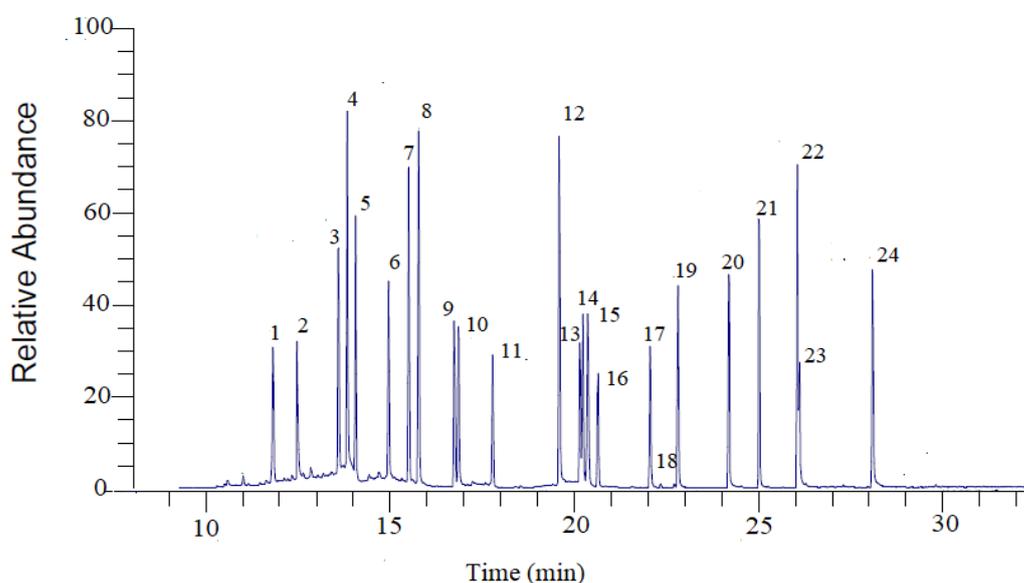


Figure 3.31 : Chromatogramme en courant ionique total (TIC) de mélange des 24 amines aromatiques ; les numéros correspondant des composés sont mentionnés dans le tableau 3.3

Dans ce travail, afin d'analyser les amines aromatiques en SPME-GC-MS, les conditions choisies sont : une solution aqueuse à pH9 et 2,5 % de NaCl, un temps d'extraction de 40 minutes à 80°C. Les conditions suivantes : PDMS 100 µm, CAR/PDMS 75 µm, PA 85 µm, polyéthylène-glycol (PEG) 60 µm, PDMS/DVB 65 µm et DVB/CAR/PDMS 50/30 µm ont été testées. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 3.32. Les amines aromatiques sont des composés typiquement semi polaires (elles contiennent des groupements polaires et un cycle aromatique), elles s'adsorbent très bien sur des fibres semi-polaires comme la PDMS/DVB et la DVB/CAR/PDMS en particulier. La meilleure efficacité d'extraction a été obtenue avec la fibre DVB/CAR/PDMS. Pour les fibres polaires comme la PA et la PEG, les efficacités d'extraction sont modérées, bonnes pour certaines amines, et faibles pour d'autres. La fibre non polaire PDMS montre une efficacité d'adsorption très faible. Ces observations ont été rapportés dans les études précédentes (Cárdenes et al., 2004; Müller et al., 1997).

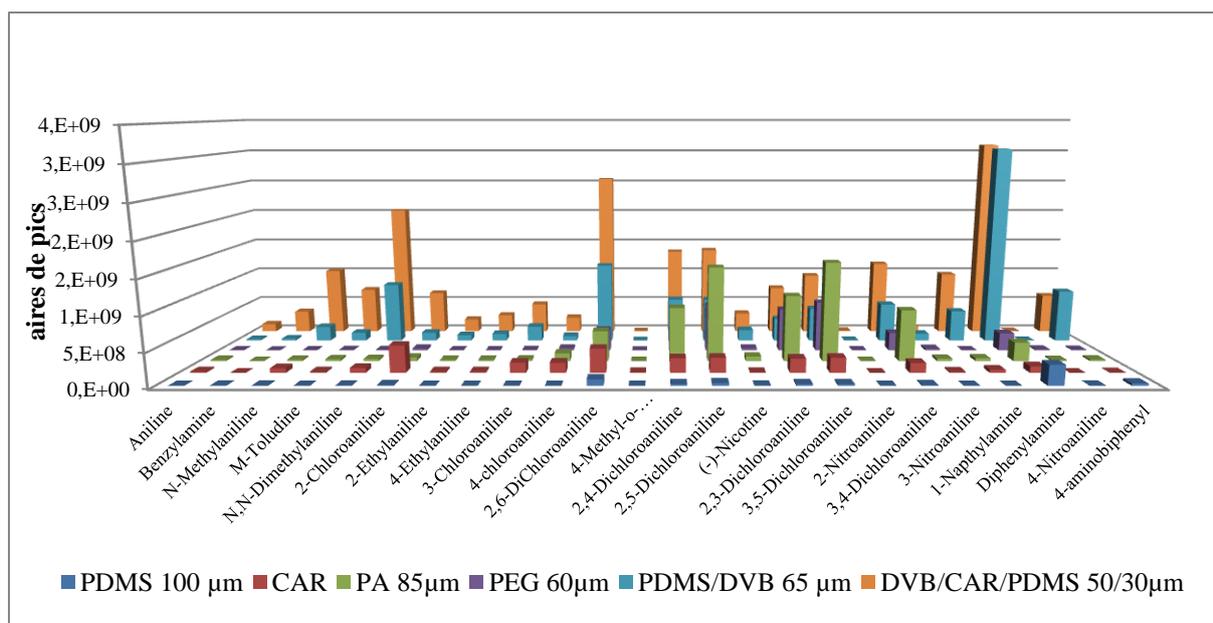


Figure 3.32 : Comparaison des différents types de fibres SPME pour l'extraction des amines aromatiques

### 3.4. Résumé pour les méthodes analyses

Les paramètres d'analyses pour chaque famille de composés ont été optimisés et sont résumés dans le tableau 3.4. Il existe des conditions de désorption qu'on n'a pas été optimisée. La température de désorption des composés dépend généralement de leurs points d'ébullition et de la température de l'injecteur. Les composés avec un point d'ébullition élevé sont désorbés avec succès à la température d'injection aussi élevés, mais si elle est trop élevée, certains composés peuvent voir leur réponse chromatographique diminuer (Aguilar et al., 1998). La température 280°C pour l'injecteur est souvent utilisés dans plusieurs études et elle fonctionne bien pour la SPME (Schummer et al., 2009). En outre, la température de désorption varie également avec la fibre utilisée. Dans le cas de la fibre DVB/CAR/PDMS, la température maximale adéquate pour les amines aromatique est de 270°C.

Pour le temps de désorption dans l'injecteur, de nombreuses études ont montré que 2 à 5 minutes de désorption sont suffisants (Scheyer et al., 2007; Su, 1999) . Dans notre cas, 15 minutes ont été choisis ; 1 à 5 minutes pour désorber et le reste pour conditionner la fibre avant sa réutilisation.

Tableau 3.4 : Conditions d'analyses pour chaque famille de composés

Familles	Technique d'analyse	Fibre SPME	Condition d'adsorption				Condition de désorption	
			pH	NaCl (%)	Temps (min)	Température (°C)	Temps (min)	Température (°C)
Phénols	SPME-GC-MS	PDMS 100 µm	3	1,5	40	60	15	280
Acides	GC-MS	-	-	-	-	-	-	280
Amines	SPME-GC-MS	DVB/CAR/PDMS 50/30 µm	9,5	2,5	40	60	15	270

## 4. Validation de la méthode développée

La méthode qui a été développée en fonction des familles des composés se décompose en plusieurs étapes comme le montre la figure 3.33. La solution d'extraction issue de la SPE est concentrée jusqu'à un volume de 1 mL par une évaporation sous hotte. Ce reliquat est ensuite divisé en cinq fractions pour analyser chaque série de famille de composés. La première fraction est injectée directement dans la LC/MSMS pour l'analyse des pesticides polaires et thermolabiles. Ensuite, trois fractions sont injectées en SPME-GC/MS/MS ou SPME-GC/SIM pour la quantification des pesticides/HAPs/PCBs/OCPs, phénols et des amines aromatiques. Enfin, la dernière fraction est injectée en mode liquide en GC-MS pour la quantification des acides mono- et dicarboxyliques.

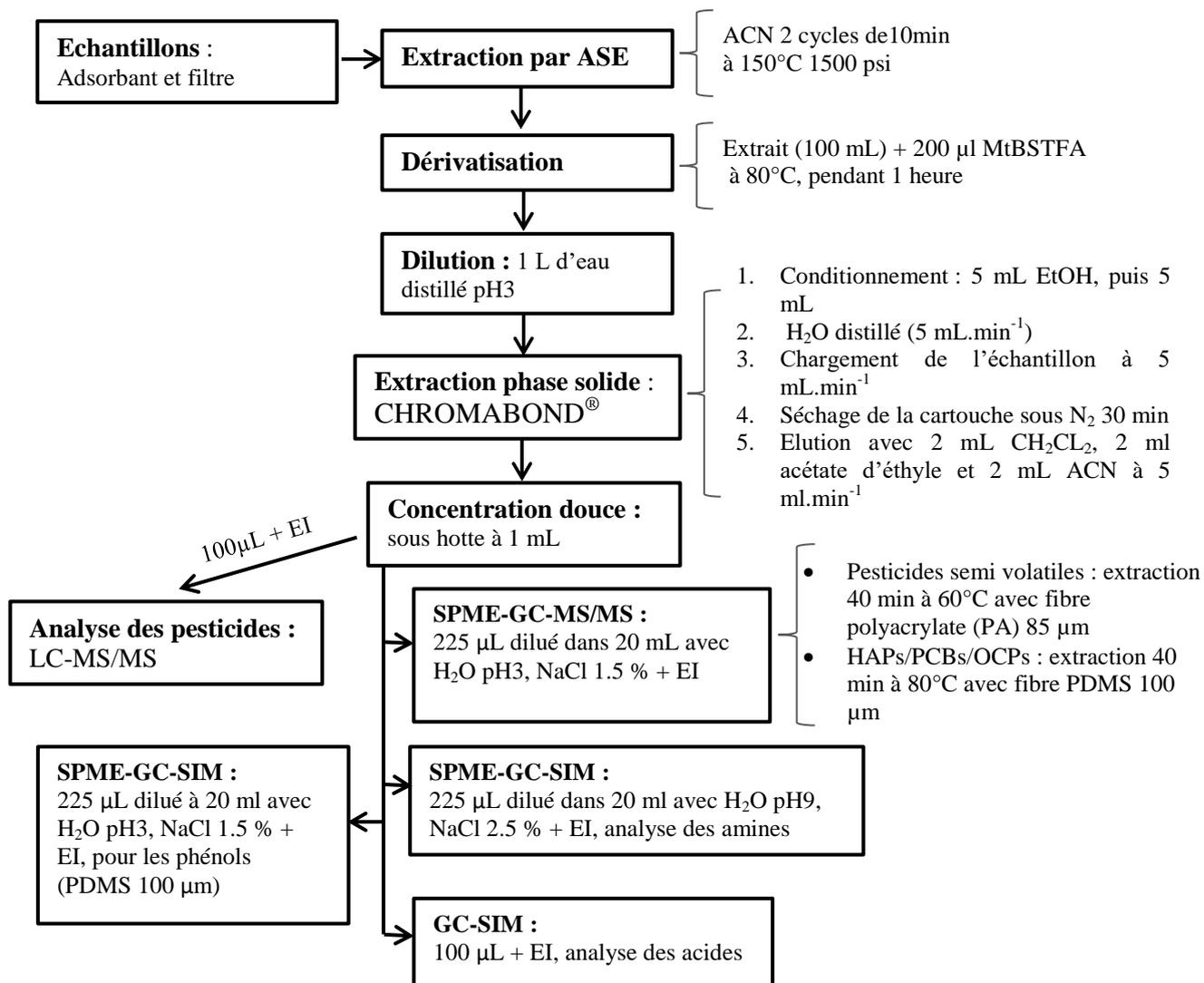


Figure 3.33 : Procédure analytique utilisée lors du projet pour l'ensemble des échantillons collectés

#### 4.1. Coubre d'étalonnage

Afin de valider la méthode adaptée, la courbe d'étalonnage a été déterminée sur la matrice. Chaque adsorbant a été dopé avec 1, 10, 25, 50, 100, 200, 500 et 1000 ng des solutions standard de tous les polluants à 1 mg.L<sup>-1</sup>, et suivis par l'application du protocole analytique développé. Les courbes d'étalonnages internes étaient tracées (Tableau 3.5) en utilisant des composés deutérés qui sont de structures identiques ou proches de chaque famille de composés analysés. La figure 3.33 présente la courbe de calibration de certains composés. Les courbes de calibration obtenue sont de deux types de tendances : linéaires et quadratiques

Tableau 3.5 : liste des étalons internes utilisés pour chaque famille

Familles	Étalons internes utilisés	Familles	Étalons internes utilisés
HAP/PCB/OCP	Naphtalène d8 Acenaphène-d10 Phenanthrène-d10 Chrysène-d12 Pérylène-d12	Phénols	2-ChlorophénoI-d4 2,4,6 TrichlorophénoI-d2 4-NitrophénoI, d4 PentachlorophénoI-13C6 Acid trans-4-Hydroxycinnamic-d6
Pesticides par GC	Diphénylamine-d6 Trifuraline-d14 4-NitrophénoI-d4 Pendiméthaline-d5	Acides	Acide succinic-d4 Acide-phtalique-d4 Acide palmique-d31
Pesticides par HPLC	Carbendazim- d4 Nicofulfuron- d6 Diuron-d6 Pendiméthalin-d5	Amines aromatiques	Aniline-d5

Pour les composés analysés en GC, pour la même famille, les droites de certains composés plus volatiles se rapproche d'une régression linéaire ( $R^2 > 0.99$ ) comme la 3-chlorophénoI, tandis que pour le 4-méthyl-2-nitrophénoI moins volatil, on obtient une courbe de type quadratique ( $R^2 > 0.999$ ). Pour d'autres familles (HAPs, PCBs, OCPs et pesticides) les résultats obtenus sont similaires aux phénols, par exemple pour les HAPs plus volatiles (anthracène et chrysène), les droites sont linéaires alors que pour les HAPs lourds à 5-6 cycles comme l'indénol (1,2,3)pyrène, la réponse est quadratique. Cependant, la plupart des courbes des composés analysés en GC sont plutôt quadratique avec un coefficient de régression supérieur à 0.998. Ce résultat obtenu est cohérent avec le travail précédent (Levy et al., 2020). Le type quadratique pour l'étalonnage peut être expliqué par l'effet de la SPME. La SPME est lié à l'équilibre du composé entre la fibre et la solution et il est possible qu'à faible concentration, l'équilibre soit atteint plus rapidement qu'à une concentration plus élevée. Cependant, pour les acides qui sont analysés en GC/SIM et injecté directement en liquide, les courbes de calibrations des composés les plus volatiles sont linéaires, alors que ceux qui sont moins volatiles sont quadratiques, on peut donc dire que la courbe de calibration de composés analysés en GC est reliée aussi à la volatilité de composés. Pour les pesticides analysés en LC/MS/MS, les courbes de calibration de la plupart pesticides se rapprochent d'une réponse linéaire.

Une fois l'étalonnage terminé, la méthode a été testée en quantifiant des échantillons inconnus en fonction de ces courbes d'étalonnage.

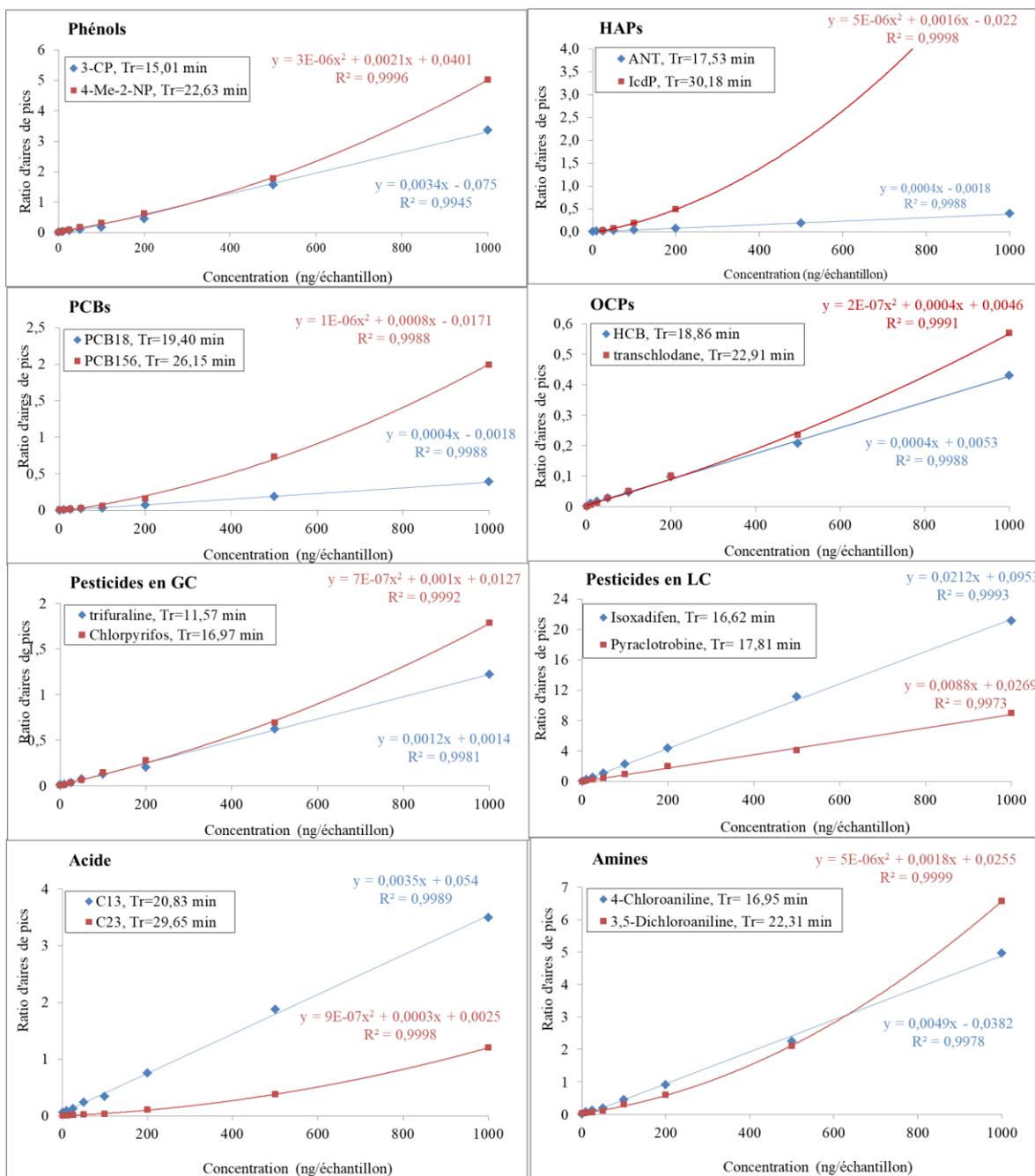


Figure 3.34 : Exemple de courbes d'étalonnages pour certains composés

## 4.2. Limites de détections (LOD) et quantifications (LOQ)

Les LOD et LOQ de chaque composé ont été calculées. La méthode de calcul se base sur les relations suivantes :

$$\text{LOD} = 3 \times [\text{min}]/(\text{S/N})$$

$$\text{LOQ} = 10 \times [\text{min}]/(\text{S/N})$$

Avec [min] la concentration minimum détecté, S/N est le ratio signal sur bruit donnée par le logiciel Xcalibur.

Les LOD et LOQ obtenue pour chaque composé sont présentées dans l'annexe I-VI et résumées dans le tableau 3.5. Comme présenté dans le tableau 3.5, les valeurs de LODs et LOQs obtenues pour les PCBs, les OCPs, les HAPs sont très faibles et ne varient pas beaucoup. Les limites pour les PCBs sont très stables, et pour les OCPs, leurs limites varient un peu et la plus grande est de 1,0 (LOD) pour le metoxychlore qui est retenu la plus longtemps dans la colonne parmi les OCPs. Le même résultat est obtenu pour les HAPs ou les limites sont faibles pour les HAPs légers (2, 3, et 4 cycles) et les plus grandes limites sont pour les HAPs à 6 cycles : l'indeno (1,2,3) pyène et le benzo (g,h,i) perylène qui sortent également en fin de gradient. Pour les acides carboxyliques et les amines aromatiques, les limites sont modérément variables, les mêmes résultats que pour les HAPs sont obtenus, les molécules avec la plus grande masse molaire et moins volatils ont les LOD les plus élevées.

Cependant, il existe une grande variabilité de LOD pour certains types de familles comme les phénols, les acides dicarboxyliques et les pesticides analysés en GC. Pour les phénols, les dinitrophénols sont moins volatiles, même s'ils sont déjà dérivés, les LODs des dinitrophénols sont de l'ordre de 100 ng/échantillon. Pour les acides dicarboxyliques, avec notre protocole, on ne peut pas détecter les acides de faibles masses molaires comme les acides oxalique, méthylmalonique, et maléique. Pour les LODs, ces valeurs sont très grandes pour les acides plus petits comme les acides malonique, succinique, méthylsuccinique et fumarique. Ce résultat peut être imputé aux pertes qui peuvent survenir lors de l'étape d'ASE et/ou de SPE et n'as rien à voir avec la méthode d'injection en GC-SIM car on a effectué des injections du mélange des acides dans l'ACN et des LODs très faibles ont pu être déterminées (jusqu'à 0,1 ng).

Tableau 3.6. Limites de détection et de quantification pour les familles de composés étudiés

Familles de composés	LOD min (ng/éch)	LOD max (ng/éch)	LOQ min (ng/éch)	LOQ max (ng/éch)	Rendement total (%)	Coefficient de variation (%) (à 100 ng)
PCBs	0,015	0,1	0,05	0,3	70-105	2,4-27,3
OCPs	0,030	1,0	0,11	3,2	61-103	2,9-35,5
HAPs	0,070	11,2	0,23	36,8	65-98	2,0-20,0
Acides carboxyliques	0,040	8,6	0,14	28,6	33-104	8,5-29,6
Amines aromatiques	0,027	27,3	0,09	90,9	18-112	4,6-31,9
Phénols	0,010	100,0	0,03	333,3	24-103	2,7-36,8
Pesticides (par LC-MS/MS)	0,001	15,0	0,01	50,0	24-111	1,3-31,3
Pesticides (par GC-MS/MS)	0,090	75,0	0,29	250,0	37-102	1,5-31,5
Acides dicarboxyliques	0,600	50,0	2,00	166,7	21-95	9,0-29,0

Pour le cas des pesticides analysés en GC, la plus grande variabilité des LOD et LOQ sont observés, à cause du grand nombre de composés analysés par cette méthode. Pour les pesticides analysés en LC, leurs LODs sont diminué jusqu'à 0,001 ng/échantillon et leurs variabilités sont faibles.

Même s'il existe des LOD et LOQ élevés pour certains composés, les LODs et LOQs de la plupart de composés étudiés sont très faibles. Cela confirme que la méthode développée est appropriée pour la quantification de niveaux très faibles de polluants dans les échantillons d'air.

### 4.3. Répétabilité et le rendement total

Pour tester les répétabilités, 5 mousses SiC ont été dopées avec 10 ng, 100 ng et 1000 ng de l'ensemble des composés étudiés. Ensuite, les 15 mousses ont été extraites et analysées successivement. Après le calcul du coefficient de variation, le résultat obtenu pour chaque famille de composés est présenté dans le tableau 3.6 (pour chaque composé, ils sont regroupés dans l'annexe I-VI). Ces coefficients de variation montrent clairement que pour trois concentrations étudiées, les valeurs limites de la plupart composés sont à moins de 30%, mais certaines familles comme les OCPs, les amines, phénols et les pesticides en GC sont plus grands que les 30% correspondant à 35.5, 31.9, 36.8, et 31.5% respectivement. Ces valeurs limites sont satisfaisantes pour tous les composés étudiés, la méthode développée peut alors être considérée comme répétable.

Pour le rendement total du protocole développé, 5 mousses ont été dopées avec une solution à 100 ng (les mêmes mousses que celles utilisées pour étudier la répétabilité), extraites et évaporées à 1 mL afin de servir de références. 5 mousses non dopées sont extraites et évaporées à 1 mL puis 1 mL de solution dérivée dans l'ACN à la concentration 100 ng est ajouté à cet extrait qui est ensuite évaporé encore jusqu'à 1 mL. Ainsi, 5 références à 1 mL et 5 échantillons à 1 mL sont obtenus et les deux types échantillons sont à la même concentration, extraits le même jour, évaporés sur la même durée et analysés le même jour. Les rendements totaux sont calculés en utilisant le ratio moyen de l'aire d'échantillon divisée par le ratio moyen de l'aire de référence. La figure 3.35 montre le pourcentage de composés en fonction des rendements totaux, on a trouvé que 79 % de composés étudiés ont les rendements totaux supérieurs de 60 %.

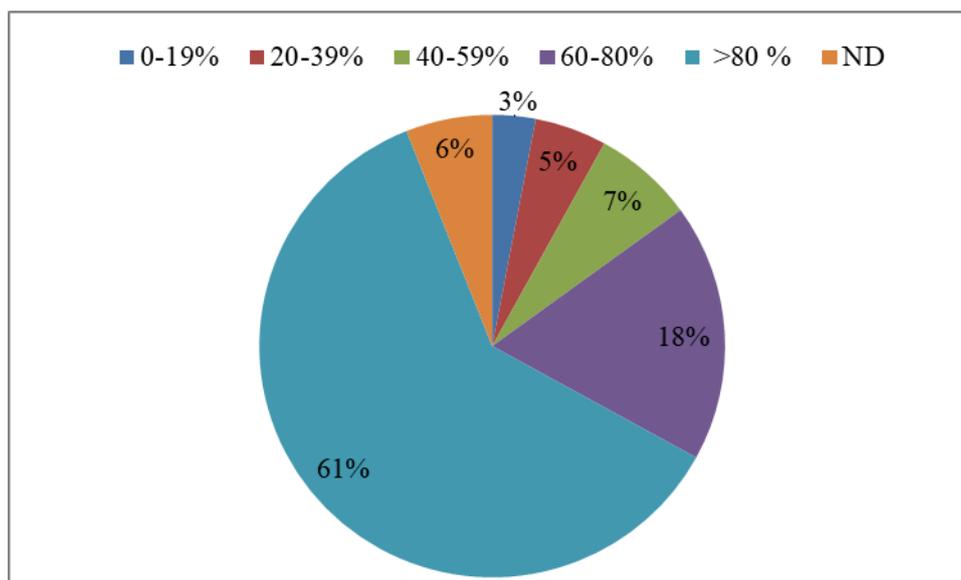


Figure 3.35 : Pourcentage de composés en fonction des intervalles de rendements totaux.

## 5. Conclusion

Ce travail a permis le développement d'une méthode particulièrement adaptée et qui n'utilise qu'un seul adsorbant pour quantifier un grand nombre de famille de composés (HAP, PCBs, OCPs, Pesticides, Phénols, Amines et Acides). Cette méthode d'analyse est validée dans les conditions d'analyse décrites ci-dessus. Le couplage de trois techniques ASE-SPE-SPME est une nouvelle méthode efficace pour quantifier les polluants atmosphériques.

L'ASE d'une part, permet une extraction automatisée plus rapide, utilise moins de solvants, moins de temps d'extraction et est très reproductible. Le SPE, une étape de concentration automatique des échantillons, permet de gagner du temps d'évaporation. Avec ce couplage auquel s'ajoute l'injection par SPME, les LODs et LOQs obtenues sont très faibles et inférieures à l'injection liquide pour de nombreux composés. Les rendements obtenus pour 248/311 composés étudiés sont supérieurs à 60%.

## Références

- Aguilar, C., Peñalver, S., Pocurull, E., Borrull, F., Marcé, R.M., 1998. Solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection for the determination of pesticides in aqueous samples. *Journal of Chromatography A* 795, 105–115. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00917-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00917-5)
- Al-Alam, J., Fajloun, Z., Chbani, A., Millet, M., 2017. The use of conifer needles as biomonitor candidates for the study of temporal air pollution variation in the Strasbourg region. *Chemosphere* 168, 1411–1421. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.103>
- Arthur, C.L., Pawliszyn, Janusz., 1990. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.* 62, 2145–2148. <https://doi.org/10.1021/ac00218a019>
- Augusto, F., Hantao, L.W., Mogollón, N.G.S., Braga, S.C.G.N., 2013. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 43, 14–23. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.08.012>
- Björklund, E., Nilsson, T., Bøwadt, S., 2000. Pressurised liquid extraction of persistent organic pollutants in environmental analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 19, 434–445. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(00\)00002-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(00)00002-9)
- Bonanse, R.I., Amé, M.V., Wunderlin, D.A., 2013. Determination of priority pesticides in water samples combining SPE and SPME coupled to GC–MS. A case study: Suquia River basin (Argentina). *Chemosphere* 90, 1860–1869. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.007>
- Buchholz, K.D., Pawliszyn, J., 1993. Determination of phenols by solid-phase microextraction and gas chromatographic analysis. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2844–2848. <https://doi.org/10.1021/es00049a026>
- Buseti, F., Heitz, A., Cuomo, M., Badoer, S., Traverso, P., 2006. Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant. *Journal of Chromatography A* 1102, 104–115. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.10.013>
- Camel, V., 2003. Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 58, 1177–1233. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00072-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00072-7)
- Carabias-Martínez, R., Rodríguez-Gonzalo, E., Revilla-Ruiz, P., Hernández-Méndez, J., 2005. Pressurized liquid extraction in the analysis of food and biological samples. *Journal of Chromatography A* 1089, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.06.072>

- Cárdenes, L., Ayala, J.H., Afonso, A.M., González, V., 2004. Solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the analysis of heterocyclic aromatic amines. *Journal of Chromatography A* 1030, 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.10.040>
- Chapuis, F., Pichon, V., Hennion, M.-C., 2005. Méthode de préconcentration par extraction en phase solide : principe et application aux industries environnementales et pétrolières. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 60, 899–912. <https://doi.org/10.2516/ogst:2005063>
- Chee, K.K., Wong, M.K., Lee, H.K., 1995. Optimization by orthogonal array design of solid phase extraction of organochlorine pesticides from water. *Chromatographia* 41, 191–196. <https://doi.org/10.1007/BF02688024>
- Covaci, A., 2006. Application of Solid-Phase Disk Extraction Combined With Gas Chromatographic Techniques for Determination of Organochlorine Pesticides in Human Body Fluids, in: Martínez Vidal, J.L., Frenich, A.G. (Eds.), *Pesticide Protocols, Methods in Biotechnology*. Humana Press, Totowa, NJ, pp. 49–59. <https://doi.org/10.1385/1-59259-929-X:049>
- del Mar Ramírez Fernández, M., Wille, S.M.R., di Fazio, V., Gosselin, M., Samyn, N., 2010. Analysis of amphetamines and metabolites in urine with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B* 878, 1616–1622. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2010.03.048>
- del Nogal Sánchez, M., Pérez Sappó, C., Pérez Pavón, J.L., Moreno Cordero, B., 2012. A method based on microextraction by packed sorbent-programmed temperature vaporizer–fast gas chromatography–mass spectrometry for the determination of aromatic amines in environmental water samples. *Anal Bioanal Chem* 404, 2007–2015. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6303-1>
- Duodu, G.O., Goonetilleke, A., Ayoko, G.A., 2016. Optimization of in-cell accelerated solvent extraction technique for the determination of organochlorine pesticides in river sediments. *Talanta* 150, 278–285. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.12.049>
- El-Osmani, R., Net, S., Dumoulin, D., Bigan, M., Ouddane, B., Baroudi, M., 2014. An experimental design approach to the optimisation of pesticide extraction from water. *Anal. Methods* 6, 6514–6521. <https://doi.org/10.1039/C4AY00610K>
- Gonçalves, C., Alpendurada, M.F., 2004. Solid-phase micro-extraction–gas chromatography–(tandem) mass spectrometry as a tool for pesticide residue analysis in water samples at high sensitivity and selectivity with confirmation capabilities. *Journal of Chromatography A* 1026, 239–250. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.10.117>
- Guéguen, F., Stille, P., Millet, M., 2012. Persistent organic pollutants in the atmosphere from urban and industrial environments in the Rhine Valley: PCBs, PCDD/Fs. *Environmental science and pollution research international* 20. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1328-8>
- Halket, J.M., Zaikin, V.G., 2003. Derivatization in Mass Spectrometry—1. Silylation. *Eur J Mass Spectrom (Chichester)* 9, 1–21. <https://doi.org/10.1255/ejms.527>
- Heberer, T., Stan, H.-J., 1997. Detection of more than 50 substituted phenols as their t-butyldimethylsilyl derivatives using gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 341, 21–34. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(96\)00557-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00557-0)
- Hennion, M.-C., 1999. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 856, 3–54. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00832-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00832-8)
- Humbert, L., 2010. Extraction en phase solide (SPE) : théorie et applications. *Ann Toxicol Anal* 22, 61–68. <https://doi.org/10.1051/ata/2010010>

- Jaber, F., Schummer, C., Al Chami, J., Mirabel, P., Millet, M., 2007. Solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry for analysis of phenols and nitrophenols in rainwater, as their *t*-butyldimethylsilyl derivatives. *Anal Bioanal Chem* 387, 2527–2535. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-1115-9>
- Kamel, A., 2010. Refined Methodology for the Determination of Neonicotinoid Pesticides and Their Metabolites in Honey Bees and Bee Products by Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS). *J. Agric. Food Chem.* 58, 5926–5931. <https://doi.org/10.1021/jf904120n>
- Kashutina, M.V., Ioffe, S.L., Tartakovskii, V.A., 1975. Silylation of Organic Compounds. *Russian Chemical Reviews* 16.
- Khalili-Fard, V., Ghanemi, K., Nikpour, Y., Fallah-Mehrjardi, M., 2012. Application of sulfur microparticles for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sea water and wastewater samples. *Analytica Chimica Acta* 714, 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.11.065>
- Kicinski, H.G., Adamek, S., Kettrup, A., 1989. Trace enrichment and HPLC analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples, using solid phase extraction in connection with UV/VIS diode-array and fluorescence detection. *Chromatographia* 28, 203–208. <https://doi.org/10.1007/BF02319648>
- Lambert, O., Veyrand, B., Durand, S., Marchand, P., Bizec, B.L., Piroux, M., Puyo, S., Thorin, C., Delbac, F., Pouliquen, H., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons: Bees, honey and pollen as sentinels for environmental chemical contaminants. *Chemosphere* 86, 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.09.025>
- Lambropoulou, D.A., Albanis, T.A., 2001. Optimization of headspace solid-phase microextraction conditions for the determination of organophosphorus insecticides in natural waters. *Journal of Chromatography A* 922, 243–255. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)00953-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)00953-0)
- Levy, M., Al-Alam, J., Delhomme, O., Millet, M., 2020. An integrated extraction method coupling pressurized solvent extraction, solid phase extraction and solid-phase micro extraction for the quantification of selected organic pollutants in air by gas and liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Microchemical Journal* 157, 104889. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104889>
- Lévy, M., Al-Alam, J., Ridacker, C., Massemin, S., Millet, M., 2018. Use of XAD®-2 passive air samplers for monitoring environmental trends of PAHs, PCBs and pesticides in three different sites in Strasbourg and its vicinity (east of France). *Atmospheric Environment* 195, 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.09.052>
- Lord, H., Pawliszyn, J., 2000. Evolution of solid-phase microextraction technology. *Journal of Chromatography A* 885, 153–193. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00535-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00535-5)
- Lucaire, V., Schwartz, J.-J., Delhomme, O., Ocampo-Torres, R., Millet, M., 2018. A sensitive method using SPME pre-concentration for the quantification of aromatic amines in indoor air. *Anal Bioanal Chem* 410, 1955–1963. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-0862-8>
- Mandalakis, M., Tsapakis, M., Stephanou, E.G., 2001. Optimization and application of high-resolution gas chromatography with ion trap tandem mass spectrometry to the determination of polychlorinated biphenyls in atmospheric aerosols. *Journal of Chromatography A* 925, 183–196. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01033-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01033-0)
- Mußmann, P., Levsen, K., Radeck, W., 1994. Gas-chromatographic determination of phenols in aqueous samples after solid phase extraction. *Fresenius J Anal Chem* 348, 654–659. <https://doi.org/10.1007/BF00325568>
- Mokbel, H., Recour, E., Ahmad, E., Liaud, C., Millet, M., 2016. Simultaneous analysis of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in air samples by using accelerated solvent extraction (ASE) and solid-phase micro-extraction (SPME) coupled to gas chromatography dual electron capture

- detection. *Environmental Science and Pollution Research* 23. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6072-z>
- Morales-Munoz, S., Luque-García, J.L., 2002. Static extraction with modified pressurized liquid and on-line fluorescence monitoring Independent matrix approach for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental solid samples. *J. Chromatogr. A* 9.
- Morville, S., Scheyer, A., Mirabel, P., Millet, M., 2004. A multiresidue method for the analysis of phenols and nitrophenols in the atmosphere. *J Environ Monit* 6, 963–966. <https://doi.org/10.1039/b408756a>
- Mottaleb, M.A., Sarker, S.D., 2012. Accelerated Solvent Extraction for Natural Products Isolation, in: Sarker, S.D., Nahar, L. (Eds.), *Natural Products Isolation, Methods in Molecular Biology*. Humana Press, Totowa, NJ, pp. 75–87. [https://doi.org/10.1007/978-1-61779-624-1\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-61779-624-1_4)
- Mtunzi, F., Moja, S., 2013. Application of solid phase extraction (SPE) method in determining polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river water samples. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 5, 278–283. <https://doi.org/10.5897/JECE2013.0294>
- Müller, L., Fattore, E., Benfenati, E., 1997. Determination of aromatic amines by solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry in water samples. *Journal of Chromatography A* 791, 221–230. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00795-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00795-4)
- Nawaz, Md.S., Ferdousi, F.K., Rahman, M.A., Alam, A.M.S., 2014. Reversed Phase SPE and GC-MS Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Samples from the River Buriganga, Bangladesh. *International Scholarly Research Notices* 2014, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2014/234092>
- Piri-Moghadam, H., Ahmadi, F., Pawliszyn, J., 2016. A critical review of solid phase microextraction for analysis of water samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 85, 133–143. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.05.029>
- Ricardo, J., Bispo, L., Navickiene, S., Dórea, H., 2011. Method Validation for SPE Applied to Determination of PAH in Petroliferous Industry Effluent Water. *Am. J. Anal. Chem.* 2.
- Richter, B.E., Jones, B.A., Ezzell, J.L., Porter, N.L., Avdalovic, N., Pohl, C., 1996. Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation. *Anal. Chem.* 68, 1033–1039. <https://doi.org/10.1021/ac9508199>
- Scheyer, A., Briand, O., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M., 2007. Analysis of trace levels of pesticides in rainwater by SPME and GC-tandem mass spectrometry after derivatisation with PFFBr. *Anal Bioanal Chem* 387, 359–368. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0894-3>
- Schiedek, T., Laxander, M., Ambs, S., Schüth, C., 2011. An Accelerated Solvent Extraction (ASE) Method For Passive (Air) Sampler PUF Disks. <https://doi.org/10.13140/2.1.5101.5041>
- Schoene, K., Bruckert, H.-J., Steinhanses, J., König, A., 1994. Two stage derivatization with N-(tert-butyl)dimethylsilyl)- N-methyl-trifluoroacetamide (MTBSTFA) and N-methyl-bis-(trifluoroacetamide) (MBTFA) for the gas-chromatographic analysis of OH-, SH- and NH-compounds. *Fresenius J Anal Chem* 348, 364–370. <https://doi.org/10.1007/BF00323136>
- Schüle, J., Martens, D., Spitzauer, P., Kettrup, A., 1995. Comparison of different solid phase extraction materials and techniques by application of multiresidue methods for the determination of pesticides in water by high-performance liquid chromatography (HPLC). *Fresenius J Anal Chem* 352, 565–571. <https://doi.org/10.1007/BF00323075>
- Schummer, C., Groff, C., Al Chami, J., Jaber, F., Millet, M., 2009. Analysis of phenols and nitrophenols in rainwater collected simultaneously on an urban and rural site in east of France. *Science of The Total Environment* 407, 5637–5643. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.06.051>

- Schummer, C., Sadiki, M., Mirabel, P., Millet, M., 2006. Analysis of t-Butyldimethylsilyl Derivatives of Chlorophenols in the Atmosphere of Urban and Rural Areas in East of France. *Chroma* 63, 189–195. <https://doi.org/10.1365/s10337-006-0721-1>
- Schummer, C., Tuduri, L., Briand, O., Appenzeller, B.M., Millet, M., 2012. Application of XAD-2 resin-based passive samplers and SPME-GC-MS/MS analysis for the monitoring of spatial and temporal variations of atmospheric pesticides in Luxembourg. *Environ Pollut* 170, 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.05.025>
- Sibiya, P., Potgieter, M., Cukrowska, E., Jönsson, J.Å., Chimuka, L., 2012. Development and Application of Solid Phase Extraction Method for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Samples in Johannesburg Area, South Africa. *S. Afr. J. Chem.* 8.
- Souza-Silva, É.A., Jiang, R., Rodríguez-Lafuente, A., Gionfriddo, E., Pawliszyn, J., 2015a. A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices I. *Environmental analysis. TrAC Trends in Analytical Chemistry* 71, 224–235. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.016>
- Souza-Silva, É.A., Reyes-Garcés, N., Gómez-Ríos, G.A., Boyacı, E., Bojko, B., Pawliszyn, J., 2015b. A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices III. Bioanalytical and clinical applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 71, 249–264. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.017>
- Su, P., 1999. Determination of organophosphorus pesticides in water by solid-phase microextraction. *Talanta* 49, 393–402. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00002-8](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00002-8)
- Sun, H., Ge, X., Lv, Y., Wang, A., 2012. Application of accelerated solvent extraction in the analysis of organic contaminants, bioactive and nutritional compounds in food and feed. *Journal of Chromatography A* 1237, 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.03.003>
- Thompson, T.S., Treble, R.G., 1996. Solid Phase Extraction and GC-MS Techniques for the Confirmation of Chlorpyrifos Contamination of Surface Water Supplies. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57, 525–531. <https://doi.org/10.1007/s001289900221>
- Urbe, I., Ruana, J., 1997. Application of solid-phase extraction discs with a glass fiber matrix to fast determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Journal of Chromatography A* 778, 337–345. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00539-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00539-6)
- Wang, L., Wang, X., Zhou, J.-B., Zhao, R.-S., 2016. Carbon nanotube sponges as a solid-phase extraction adsorbent for the enrichment and determination of polychlorinated biphenyls at trace levels in environmental water samples. *Talanta* 160, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.07.005>
- Wennrich, L., Popp, P., Köller, G., Breuste, J., 2001. Determination of organochlorine pesticides and chlorobenzenes in strawberries by using accelerated solvent extraction combined with sorptive enrichment and gas chromatography/mass spectrometry. *J AOAC Int* 84, 1194–1201.
- Westbom, R., Thörneby, L., Zorita, S., Mathiasson, L., Björklund, E., 2004. Development of a solid-phase extraction method for the determination of polychlorinated biphenyls in water. *Journal of Chromatography A* 1033, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.01.022>
- Wittsiepe, J., Nestola, M., Kohne, M., Zinn, P., Wilhelm, M., 2014. Determination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in small volumes of human blood by high-throughput on-line SPE-LVI-GC-HRMS. *Journal of Chromatography B* 945–946, 217–224. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2013.11.059>
- Xie, M., 2003. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in aerosol by solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrum. *Talanta* 60, 1245–1257. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00224-8](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00224-8)

- Zhang, Z., Rhind, S.M., 2011. Optimized determination of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in sheep serum by solid-phase extraction–gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta* 84, 487–493. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.01.042>
- Zhang, Z., Yang, M.J., Pawliszyn, J., 1994. Solid-Phase Microextraction. A Solvent-Free Alternative for Sample Preparation. *Anal. Chem.* 66, 844A-853A. <https://doi.org/10.1021/ac00089a001>
- Zhu, J., Aikawa, B., 2004. Determination of aniline and related mono-aromatic amines in indoor air in selected Canadian residences by a modified thermal desorption GC/MS method. *Environment International* 30, 135–143. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00168-5](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00168-5)

## Chapitre 4 : Application à l'échantillonnage passif dans l'air ambiant

### 1. Détermination des débits d'échantillonnage passif

L'échantillonnage passif est un moyen pratique d'échantillonner les polluants atmosphériques sur une vaste étendue spatiale et dans des régions éloignées. Cependant, sa facilité d'utilisation est associée à une certaine incertitude dans le calcul des concentrations d'air à partir de la masse de polluants accumulée. À cause du manque d'information sur le volume d'air échantillonné pendant la période d'exposition des capteurs passifs, les résultats obtenus par prélèvement passif sont toujours des données qualitatives, les concentrations s'exprimant en nanogramme de polluant, ou en nanogramme de polluant par gramme d'adsorbant. Toutefois, la conversion du résultat qualitatif en une concentration quantitative ( $\text{ng m}^{-3}$ ) peut être rendue possible par l'utilisation de la valeur du débit d'échantillonnage.

#### 1.1. Méthodes pour déterminer les débits d'échantillonnage

Le débit d'échantillonnage passif peut souvent être calculé de manière expérimentale. Mais, dans certains cas, ce débit peut aussi être déterminé théoriquement, si la géométrie de l'échantillonneur, les propriétés chimiques des composés ( $K_{oa}$ ) et les conditions d'échantillonnages sont bien connues (Fuller et al., 1966; Martos et Pawliszyn, 1999). Cependant, le calcul théorique n'est pas la technique adoptée par la communauté des utilisateurs de l'échantillonnage passif (Tuduri et al., 2012). Pour la détermination de ce débit expérimentalement, deux techniques différentes peuvent être employées ; la comparaison directe entre l'échantillonnage actif et l'échantillonnage passif et l'utilisation de composés de références (PRCs) ou composés de dépuration (DCs).

##### 1.1.1. Comparaison entre échantillonnage passif et actif

La théorie de l'échantillonnage passif a été décrite dans le chapitre 2 (Figure 2.3). Ce profil présente trois étapes de ratio des masses accumulées par rapport à la concentration dans l'air en fonction du temps (étape de l'absorption linéaire, étape curvilinéaire et étape d'équilibre). Le débit d'échantillonnage peut être mesuré en période d'absorption linéaire et il correspond à la pente de la droite où il peut être calculé par l'équation 4.1.

$$SR = \frac{\Delta m_S}{C_{\text{air}} \times \Delta t} \quad \text{Eq : 4.1}$$

Avec:

SR : Débit d'échantillonnage passif ( $\text{m}^3 \text{j}^{-1}$  ou  $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ )

$\Delta m_S$  : Masse de composé accumulé (ng)

$C_{\text{air}}$  : Concentration du composé dans l'air ( $\text{ng m}^{-3}$ ) mesuré par échantillonnage actif

$\Delta t$  : Durée d'échantillonnage (j ou h)

Pour la détermination du débit d'échantillonnage expérimentalement, l'échantillonneur est exposé dans l'air pendant une durée déterminée. La masse d'analyte accumulée dans cet échantillonneur est généralement déterminé par chromatographie après son extraction. Pour la détermination des

concentrations des composés dans l'air, un échantillonneur actif est utilisé. Les deux échantillonneurs doivent prélever les mêmes composés au même endroit et sur la même période. Les échantillonneurs actifs peuvent être utilisés soit à haut volume (HVS) (Gouin et al., 2008; Liaud et al., 2017) soit à faible volume (LVS) (Farrar et al., 2005; Hazrati et Harrad, 2007). Néanmoins, la comparaison entre l'échantillonneur actif HVS et le PAS est difficile à cause du temps de prélèvement et du volume d'échantillonnages très différents, ce qui induit une incertitude sur la relation entre les concentrations dans le HVS et la masse de composés dans l'échantillonneur passif, rendant par conséquent cette méthode imprécise (Persoon et Hornbuckle, 2009). C'est pourquoi, le LVS est plus utilisé que le HVS pour déterminer les débits d'échantillonnage passif. Grâce à ce système normalement installé sur une longue période (pendant une à deux semaines), on peut avoir la même période que celle utilisée en passif pour accumuler les polluants. Après avoir déterminé ce débit, on peut utiliser cette valeur pour trouver la concentration en polluants étudiés par échantillonnage passif en  $\text{ng m}^{-3}$ .

En outre, les avantages de cette méthode est de pouvoir étudier les effets des paramètres environnementaux (par exemple, la vitesse du vent ou la température) pouvant influencer les débits.

### **1.1.2. Utilisation des composés de dépuration (DCs)**

La deuxième méthode est basée sur la perte de composés de dépuration (DC), cette méthode n'est pas liée à l'échantillonnage actif. Les DCs sont des composés qui sont dopés sur l'échantillonneur passif avant son déploiement sur le terrain. Ce sont généralement des composés deutérés qui ne sont pas présents dans l'atmosphère. La perte de DC lors du déploiement (constante de vitesse de dépuration) est liée à l'absorption des mêmes composés (constante de vitesse d'absorption dans la phase linéaire) par l'échantillonneur passif.

Dans ce travail, les débits d'échantillonnage passif pour le NCN@SiC<sup>®</sup> ont été déterminés qu'à partir de la première méthode en comparant avec l'échantillonnage actif

## **1.2. Débits d'échantillonnage obtenus pour chaque famille de composés**

Dans ce travail pour déterminer les débits d'échantillonnage des PAS en utilisant la méthode utilisant l'échantillonnage actif, des campagnes de terrain ont été mises en place au niveau du jardin Botanique de l'Université de Strasbourg. Même si les prélèvements par échantillonneurs passif et actif (avec un système LVS à  $2,3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) ont été effectués entre juin 2018 et mars 2020, il manque certaines périodes où les prélèvements n'ont pas pu avoir lieu pour des raisons techniques. Ainsi, pour déterminer les débits, on n'a calculé que 5 cycles de période de 2 semaines : 19 juin-03 juillet 2018, 03 juillet-17 juillet 2018, 09 octobre-23 octobre 2018, 20 novembre-04 décembre 2018 et 19 février-05 mars 2019, un cycle de 4 semaines (05 mars-02 avril 2019) et un cycle de 3 semaines (11 février-03 mars 2020).

Généralement, les débits déterminés sont différents en fonction des composés ciblés. Dans notre cas, nous avons calculé ces débits en fonction des familles de composés étudiés.

### 1.2.1. Polluants Organique Persistances (POPs)

Les POPs sont les composés les plus étudiés en utilisant les PAS. Les PAS ont été utilisés pour étudier les tendances spatiales pour les PCBs et les OCPs (Harner et al., 2004) et également étudier la saisonnalité des concentrations dans l'air pour les HAPs, les PCBs et les OCPs (Motelay-Massei et al., 2005). Les études utilisant des PAS pour examiner les POPs ont concerné divers types d'absorbants tels que la résine XAD-2 (Guéguen et al., 2012; Wang et al., 2010), la mousse PUF (Motelay-Massei et al., 2005; Yao et al., 2007) et les SPMDs (Turgut et al., 2017; Van drooge et al., 2005). Pour chacune de ces études, les débits ont été déterminés par la méthode de comparaison entre le PAS et l'AAS ou/et la méthode des DCs.

Pour ce travail, pour les 7 cycles de périodes seul 6 ont pu être utilisé car 1 cycle n'a pas pu être déterminé (à cause de problème d'analyse qui n'est pas enregistré ce donnée). Concernant les HAPs, on les a différenciés en fonction du nombre de cycles : 2 cycles, 3 cycles, 4 cycles, 5 cycles et 6 cycles. Le tableau 4.1 présente les débits obtenus pour les HAPs, avec la moyenne globale qui est de  $4,88 \pm 0,77 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$  (la valeur minimum est de  $0,50 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$  et la valeur maximum est de  $46,06 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ ). On observe que les débits moyens obtenus pour chaque cycle de HAPs, augmentent quand la masse molaire augmente. Cependant, on ne peut pas conclure que les débits pour les HAPs augmentent en fonction de la masse molaire car la valeur moyenne pour 4 cycles est supérieure à celle des 5 et 6 cycles. Pour les 6 cycles, on ne peut calculer que 3 cycles de périodes sur 6, donc les valeurs obtenues ne nous permettent pas de conclure. Toutefois, on peut utiliser le débit moyen global de  $4,88 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$  avec l'écart-type  $\pm 0,77 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$  montrant que la variation de débits par rapport à la masse n'est pas grande et on peut utiliser cette valeur pour calculer la concentration des HAPs dans l'air prélevé par échantillonnage passif. Notons que cette valeur est cohérente avec les valeurs définies la littérature pour les POPs prélevés sur les mousses PUF qui sont généralement comprises entre 3 et  $5 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$  (Poza et al., 2012). De même, les valeurs moyennes obtenues pour chaque catégorie de HAPs sont comprises entre 3 et  $5 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$  (Tableau 4.1.). Les débits des HAPs ont été déterminés dans plusieurs études et leurs valeurs diffèrent. En effet, Barthel et al. (2012) ont déterminé le débit d'échantillonnage pour les HAPs en utilisant la résine XAD-2 comme adsorbant par comparaison entre le PAS et l'AAS, trouvant une valeur de  $1,10 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ , tandis que Vuong et al. (2020) ont utilisé la mousse PUF et ont déterminé le débit d'échantillonnage des HAPs par le calcul théorique. Les débits obtenus étaient compris entre 1,85 et  $3,69 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ . On peut observer que le débit moyen obtenu dans ce travail est supérieur à ceux de la littérature, en particulière les 5 et 6 cycles qui sont présents plus dans la phase particulaire. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la mousse NMC@SiC® présente une grande surface spécifique et une grande porosité ce qui permet de bien absorber les composés à la fois dans la phase gazeuse et la phase particulaire.

Tableau 4.1 : Débits de PAS déterminés pour les HAPs en  $\text{m}^3 \text{ j}^{-1}$

Composés	Nombre de cycles	19/06-03/07	03/07-17/07	20/11-4/12/18	19/02-5/03/19	5/03-02/04/19	11/02-03/03/20	Moy	Littérature
HAPs	2 cycles	4,35	6,10		3,40	0,49		$3,63 \pm 2,34$	$1,10^a / 1,85-3,69 \pm 0,2^b$
	3 cycles	2,71	5,74	7,80	2,49	6,31	4,20	$4,76 \pm 1,93$	
	4 cycles	8,11	6,95	4,62	1,63		4,71	$5,65 \pm 2,58$	
	5 cycles	3,70	9,22	5,19	2,95	4,84	4,43	$5,09 \pm 2,19$	
	6 cycles				1,23	7,20	6,70	$5,32 \pm 3,60$	
		Moyen global						$4,88 \pm 0,77$	

<sup>a</sup> la résine XAD (Barthel et al., 2012) ; <sup>b</sup> La mousse PUF (Vuong et al., 2020).

Pour les PCBs, trois groupes ont été considérés en fonction du nombre d'atomes de chlore sur les molécules. Ainsi, on a regroupé les PCBs avec 3 atomes de chlore (tri-PCBs), 4 atomes de chlore (Tetra-PCBs), 5 atomes de chlore (Penta-PCBs), 6 atomes de chlore (Hexa-PCBs), et 7 atomes de chlore (Hepta-PCBs). Parmi les 6 périodes étudiées, les tri-PCB ont été détectés dans 100 % des échantillons. Pour les autres groupes, leurs fréquences de détection varient entre 72 et 83%. Les PCBs sont les composés les plus souvent étudiés par échantillonnage passif et le débit d'échantillonnage de chaque congénère PCB est souvent rapporté. Comme présenté dans le tableau 4.2, les moyennes des débits des tri-, tetra-, penta-, hexa- et hepta- PCBs ont varié entre 4,20 et 5,60  $\text{m}^3 \text{j}^{-1}$  respectivement avec un débit d'échantillonnage maximum de 9,86  $\text{m}^3 \text{j}^{-1}$  pour le PCB 180 et une moyenne globale de  $4,96 \pm 0,87 \text{ m}^3 \text{j}^{-1}$ . A la vue des résultats obtenus, les variations des débits d'échantillonnage des différents congénères de PCBs sont affectées par les propriétés physico-chimiques des composés ciblés. Les débits d'échantillonnage pour les PCBs obtenus pour les différents absorbants comme les SPMDs, la mousse PUF (Shoeib et Harner, 2002) et la résine XAD-2 (Guéguen et al., 2013) variaient entre 3,30 et 9,90  $\text{m}^3 \text{j}^{-1}$  avec une moyenne de 4,67  $\text{m}^3 \text{j}^{-1}$ , entre 2,0 et 8,3  $\text{m}^3 \text{j}^{-1}$  avec une moyenne de 3,4  $\text{m}^3 \text{j}^{-1}$  et entre 1,6 et 11,5  $\text{m}^3 \text{j}^{-1}$  avec une moyenne de 6,3  $\text{m}^3 \text{j}^{-1}$  respectivement. La comparaison de la moyenne déterminée dans ce travail avec celles de la littérature indique que la mousse NMC@SiC<sup>®</sup> permet d'absorber les PCB de manière similaire à la SPMDs mais de manière plus efficace que la mousse PUF et de manière légèrement moins efficace qu'avec une résine XAD-2. En plus des propriétés physico-chimiques des composés et des types d'absorbants, les débits d'échantillonnage sont également affectés par les conditions environnementales. Par exemple, Hazrati et Harrad (2007) ont déterminé les débits d'échantillonnage des PCBs 101 à 180 pour la mousse PUF. Les valeurs obtenues variaient entre 0,80 et 1,55  $\text{m}^3 \text{j}^{-1}$ , tandis que les valeurs obtenues par Shoeib et Harner (2002), pour les mêmes composés et la même mousse, étaient comprises entre 2,0 et 8,3  $\text{m}^3 \text{j}^{-1}$ . Les variations des débits entre ces deux études ne peuvent s'expliquer que par des effets d'environnementaux.

Tableau 4.2 : Débits de PAS déterminés pour les PCBs en  $\text{m}^3 \text{j}^{-1}$

Composés	Nombre de chlore	19/06-03/07	03/07-17/07	20/11-4/12/18	19/02-5/03/19	5/03-02/04/19	11/02-03/03/20	Moy	Littérature
PCBs	Tri-PCBs		2,50		5,66		4,41	4,20±1,59	3,8 <sup>a</sup> /2,8 <sup>b</sup> /4,2 <sup>c</sup>
	Tetra-PCBs		1,59		2,87	6,60	5,09	4,03±2,23	3,5-3,9 <sup>a</sup> /2,4-2,6 <sup>b</sup> /11,5 <sup>c</sup>
	Penta-PCBs		7,86	4,98	0,99	5,83	7,82	5,50±2,81	3,4-9,9 <sup>a</sup> /2,0-6,4 <sup>b</sup> /1,6 <sup>c</sup>
	Hexa-PCBs	7,80	4,30	8,46	1,51	3,33	7,46	5,48±2,82	4,1-5,4 <sup>a</sup> /3,1-4,2 <sup>b</sup> /7,9 <sup>c</sup>
	Hepta-PCBs		8,21	9,86	1,86	3,21	6,77	5,60±3,18	7,9 <sup>a</sup> /8,3 <sup>b</sup>
Moyen globale								4,96±0,87	

<sup>a</sup> la SPMD et <sup>b</sup> la mousse PUF (Shoeib et Harner, 2002) ; <sup>c</sup> la résine XAD-2 (Guéguen et al., 2013).

Les OCPs, sont une catégorie de POPs également surveillé par l'échantillonnage passif. Les OCPs ont été classés en différents groupes comme le montre le tableau 4.3. Pendant les périodes de calcul de débits, 45% des OCPs ont été détectés. Les débits des OCPs variaient entre 0,25 et 57,32  $\text{m}^3 \text{j}^{-1}$ . La moyenne totale des débits pour les OCPs est de  $5,33 \pm 1,17 \text{ m}^3 \text{j}^{-1}$ . Dans la littérature, les débits utilisés pour calculer les concentrations des OCPs en  $\text{ng m}^{-3}$  est souvent mesuré par la méthode utilisant des DCs avec,  $\gamma$ -HCH d<sub>6</sub> (Gouin et al., 2005; Pozo et al., 2004). La comparaison des valeurs du débit d'échantillonnage moyen obtenues dans notre étude avec celles obtenues dans la littérature utilisant la mousse PUF semble montrer que la mousse utilisée ici (5,33

$\text{m}^3 \text{j}^{-1}$ ) permet une meilleure absorption des OCPs que la mousse PUF ( $3,5$  et  $4,8 \text{ m}^3 \text{j}^{-1}$ ) (Motelay-Massei et al., 2005; Pozo et al., 2004).

Tableau 4.3 : Débits de PAS déterminés pour les OCPs en  $\text{m}^3 \text{j}^{-1}$

Composés	Nom de composés	19/06-03/07	03/07-17/07	20/11-4/12/18	19/02-5/03/19	5/03-02/04/19	11/02-03/03/20	Moy
OCPs	HCHs				6,28	6,84	5,45	6,18±0,70
	Heptachlores			5,21	6,81		5,32	5,78±0,89
	Clordanes		4,14	3,19	5,37	2,15	4,97	3,96±1,30
	Endosulfans		6,78	6,30			7,12	7,00±0,57
	DDTs	5,96	4,03	2,93	0,98	3,37	8,69	4,37±3,04
	DRINEs		2,72	7,91	1,17		4,81	4,10±2,93
	HCB/ Méthoxychlore		2,61	4,90	4,29		7,23	4,78±1,92
	Moyen global							

HCHs ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - et  $\delta$ -HCH), Heptachlores (heptachlore, heptachlore epoxyde A et B), Chlordanes (cis-Chlordane, trans-Chlordane), Endosulfans ( $\alpha$ -endosulfan, et  $\beta$ -endosulfan), DDTs ( $p,p'$ -DDE,  $p,p'$ -DDD,  $o,p'$ -DDT,  $o,p'$ -DDE,  $o,p'$ -DDD, and  $p,p'$ -DDT), DRINEs (aldrine et dieldrine), HCB (Hexachlorobenzene), et Methoxychlore.

### 1.2.2. Pesticides

Le PAS est aussi souvent utilisé pour étudier les tendances saisonnière et spatiale des pesticides. Dans ce travail, parmi les périodes de calcul des débits, 36 composés ont été détecté avec plus de 80% de fréquence, 9 composés avec 50% de fréquence et enfin 41 composés ont été détectés au moins une fois. La moyenne globale des débits obtenue est de  $6,0 \pm 1,4 \text{ m}^3 \text{j}^{-1}$ .

Tableau 4.4 : Débits de PAS déterminés pour les pesticides en  $\text{m}^3 \text{j}^{-1}$

Classifications chimiques	Moyenne	Littérature
Amides/Acétanilides/Anilides	7,0±0,9	
Aryloxyacides	5,6±1,5	
Carbamates	7,9±1,2	
Pyridines/Pyrimidines/triazines/tétrazines	5,9±1,9	
Anilines/Toluidines	7,1±2,1	7,0±2.5 <sup>b</sup>
Pyrrolidines/Diazoles//triazoles	5,4±0,8	
Organophosphorés	6,4±2,3	4,7 <sup>c</sup>
Pyréthriñoïdes de synthèse	3,0±1,8	
Urées	4,8 ±1,9	
Les autres <sup>a</sup>	7,3±1,6	

<sup>a</sup> comme morpholines, benxonitriles, etc.

<sup>b</sup> (Liaud et al., 2017) ; <sup>c</sup> (Armstrong et al., 2014).

Les débits moyens classés en fonction des groupements chimiques principaux contenus dans les molécules sont résumés dans le tableau 4.4. Les débits varient entre  $3,0 \pm 1,8$  et  $7,9 \pm 1,2 \text{ m}^3 \text{j}^{-1}$ , correspondant aux pyréthriñoïdes de synthèse et aux carbamates, respectivement. Si on regarde les valeurs, elles sont dans le même ordre de grandeur que celles déterminées dans l'étude de Liaud et al (2017), utilisant la résine XAD-2 comme absorbant, et qui a donné des valeurs comprises entre  $2,0 \pm$

0,9 et  $8,0 \pm 2,8 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$  avec une moyenne de  $5,1 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ . Par contre, les résultats obtenus sont plus élevés que ceux mesurés dans l'étude de Hayward et al. (2010) en utilisant la résine XAD-2, qui trouvent des valeurs comprises entre  $0,6 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$  et  $2,7 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$  avec une moyenne de  $0,9 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ . Néanmoins, nos débits sont du même ordre de grandeur que ceux calculés dans la même étude, utilisant cette fois-ci la mousse PUF. Hayward et al. (2010) trouvent des débits variant entre  $4,8$  to  $7,8 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ , avec une moyenne de  $5,9 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ . Pour les organophosphorés, notre débit est un peu plus élevé que celui calculé par Armstrong et al. (2014) utilisant la mousse PUF ( $6,4 > 4,7 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ ). Pour les pesticides, les débits d'échantillonnage peuvent également être affectés par les types de matériau et les conditions environnementales.

### 1.2.3. Phénols et Acides

Les phénols et les acides sont des composés qui ne sont pas souvent prélevés dans l'atmosphère par échantillonnage passif par rapport aux POPs et aux pesticides. Parmi les phénols étudiés (56 composés), il y a 46 composés qui ont été détectés au moins une fois pendant les périodes de prélèvements, et 22 composés avec une fréquence de détection supérieure à 80%.

Le tableau 4.5 présente les débits moyens déterminés pour les phénols et les acides. Pour les chlorophénols, la seule famille des phénols où les 19 isomères possibles, à partir des isomères mono- à tétra-chlorophénols, les débits varient entre  $3,61 \pm 1,52$  et  $5,38 \pm 0,36 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$  respectivement avec une moyenne globale pour  $\Sigma_{19}$ Chlorophénols de  $4,63 \pm 0,66 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ . Les résultats obtenus indiquent que pour les molécules de la même famille, le débit augmente avec la masse molaire ou avec la baisse de la volatilité. Cette observation peut être comparée aux résultats obtenus pour les HAPS.

Pour les autres phénols, ils ont été regroupés par familles et les valeurs des débits étant proches, les moyennes des débits de chaque groupe variaient entre  $2,55 \pm 0,28 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$  et  $5,95 \pm 0,12 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$  et correspondent aux phénol/crésols et bromo-/amino-phénols respectivement. Ces valeurs de débits moyens seront utilisées pour convertir la masse obtenue sur les PAS en concentrations en  $\text{ng m}^{-3}$ .

Tableau 4.5 : Débits de PAS déterminés pour les phénols et les acides en  $\text{m}^3 \text{ j}^{-1}$

Composés	Moyen ( $\text{m}^3 \text{ j}^{-1}$ )
CPs	$3,61 \pm 1,52$
DCPs	$4,46 \pm 1,77$
TCPs	$4,69 \pm 1,66$
TeCPs	$5,38 \pm 0,36$
PCP	$4,99 \pm 3,01$
$\Sigma_{19}$ CPs	$4,63 \pm 0,66$
Phéno+crésol	$2,55 \pm 0,28$
Bromo+amino	$5,95 \pm 0,12$
Nitrophénol	$3,94 \pm 0,94$
Méthoxy+autres	$5,11 \pm 0,72$
Acides carboxyliques	$4,17 \pm 0,98$

Concernant les acides, les monoacides ont été détectés au moins une fois, et une fréquence de détection supérieure de 80% a été obtenues pour 11 composés. Les valeurs de débits sont comprises entre  $0,9 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$  et  $30,7 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$  avec une moyenne totale des débits de  $4,17 \pm 0,98 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ . Pour les acides

dicarboxyliques, leurs fréquences de détections sont trop faibles pour pouvoir réaliser un calcul. Ainsi, pour le calcul de la concentration, on a utilisé la même valeur que celles des acides monocarboxyliques.

#### 1.2.4. Conclusion sur les débits obtenus

Les débits moyens obtenus pour la mousse SiC dans ce travail pour chaque famille sont résumés et présentés dans le tableau 4.6. Ces débits seront utilisés pour calculer les concentrations des composés dans l'air dans la partie suivante. Ces débits moyens varient entre 2,55 et 6,00 m<sup>3</sup> j<sup>-1</sup>. Ces débits peuvent être comparés avec ceux obtenus par Lévy (2016) en utilisant la méthode de DC. Les résultats montrent que nos débits sont supérieurs de ceux obtenus dans le travail précédent (2,52-4,21), mais même si c'est la même mousse, ils ne sont pas calculés avec la même méthode. En effet, dans ce travail les débits sont calculés à partir d'un grand nombre de composés tandis que Lévy (2016) avec la méthode des « Depuration compounds (DC) », seuls 4 HAP deutérés et 6 pesticides deutérés ont été utilisés. De plus, plus le nombre de composés mesurés augmente plus la variation au niveau des débits augmente (Armstrong et al., 2014). Néanmoins, les débits obtenus dans les deux travaux sont du même ordre de grandeur. Les débits obtenus peuvent également être comparés avec ceux obtenus par l'échantillonneur passif commercial utilisé actuellement (la mousse PUF, la résine XAD-2 et les SPMDs). Les valeurs obtenues dans ce travail montrent des valeurs cohérentes et du même ordre de grandeur. Même si les débits d'échantillonnage pour les phénols et les acides n'ont encore jamais été mesurés, les valeurs obtenues sont aussi comprises dans le même intervalle de débits de la littérature.

Tableau 4.6 : Débits moyens obtenus dans ce travail et ceux obtenus dans la littérature en utilisant différents préleveurs (m<sup>3</sup> j<sup>-1</sup>)

Familles d'COsVs	SiC (ce travail)	SiC (DC méthode) <sup>a</sup>	PUF	XAD-2	SPMDs
HAPs	4,88±0,77	2,52±0,41	3,50 <sup>b</sup>	1,1 <sup>f</sup>	
PCBs	4,96±0,87		3,4 <sup>c</sup>	6,3 <sup>g</sup>	4,67 <sup>e</sup>
OCPs	5,33±1,17		4,8±2,3 <sup>d</sup>	2,2-3,3 <sup>h</sup>	3 <sup>i</sup>
Pesticides	6,00±1,42	4.21±1,40	5.9±0,9 <sup>e</sup>	5,1 <sup>i</sup>	
Phénol/crésols	2,55±0,28				
NPs	3,94±0,94				
CPs	4,63±0,66				
Acides	4,17±0,98				

<sup>a</sup> thèse de Lévy (2016) ; <sup>b</sup> Motelay-Massei et al. (2005) ; <sup>c</sup> Shoeib et Harner (2005) ; <sup>d</sup> Pozo et al. (2004) ; <sup>e</sup> Hayward et al. (2010) ; <sup>f</sup> Barthel et al. (2012) ; <sup>g</sup> Guéguen et al. (2013) ; <sup>h</sup> Wang et al. (2010) ; <sup>i</sup> Liaud et al. (2017) ; <sup>j</sup> (Prest et al., 1995).

#### 1.2.5. Conditions environnementales influençant les débits

Au cours du prélèvement, la vitesse du vent, la température et l'humidité relative peuvent influencer les débits. Pour examiner leurs effets potentiels sur les débits d'échantillonnage, on peut utiliser la méthode de régression linéaire en traçant les débits en fonction des conditions étudiées (Armstrong et al., 2014). Néanmoins, comme la détermination des débits n'a été conduite que sur 6 ou 7 périodes et que la détection des molécules n'a pas été de 100%, il n'y avait pas assez de données pour utiliser

cette méthode. On ne peut donc pas examiner la relation entre le débit du PAS et les conditions environnementales de manière précise. Cependant, nous avons tout de même appliqué la régression linéaire sur trois chlorophénols (figure 4.1) pour essayer de voir une tendance. Il peut y être observé une relation, non significative du point de vue statistique, entre le débit du PAS pour les chlorophénols et la température moyenne ( $R^2 = 0,11, 0,30$  et  $0,65$ ) et les humidités moyennes ( $R^2 = 0,26, 0,26$  et  $0,95$ ). Les tendances ainsi observées sont d'une part une baisse du débit d'échantillonnage avec l'augmentation de la température et d'autre part une tendance de l'augmentation du débit avec l'augmentation de l'humidité. Pour la vitesse du vent, même si les droites obtenues ont des  $R^2$  assez acceptables, les tendances obtenues pour les 3 molécules de chlorophénols ne sont pas identiques. On ne peut donc pas conclure à l'influence de la vitesse du vent sur le débit d'échantillonnage. Pour bien comprendre les effets potentiels des conditions climatiques sur les débits d'échantillonnage, il sera nécessaire programmer des expérimentations de terrain en s'intéressant à différentes périodes de climat (ex. chaud, froid, humide) tout au long de l'année.

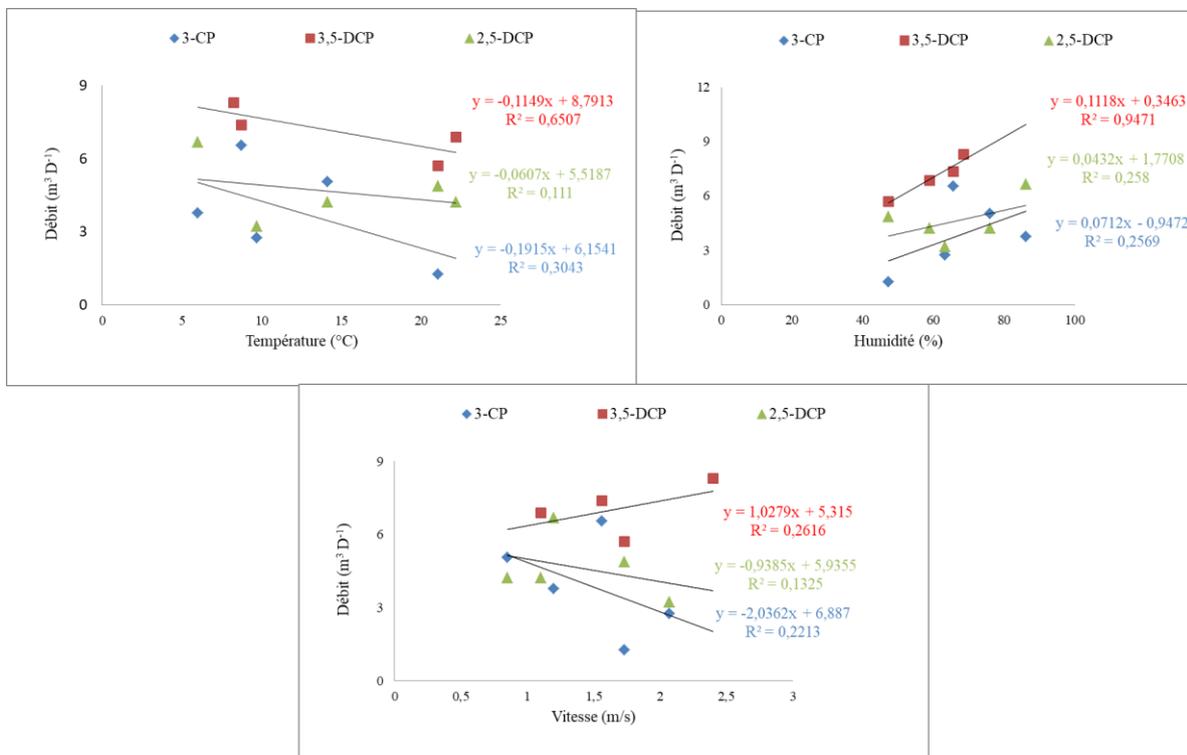


Figure 4. 1 : Débits  $SR_{SIC-PAS}$  ( $m^3 \cdot j^{-1}$ ) avec les températures moyennes (gauche), avec les humidités moyennes (droite) et avec les vitesses moyennes du vent (en bas).

### 1.2.6. Discussion

Dans ce travail la méthode de comparaison des PAS et des AAS pour la mousse NMC@SiC<sup>®</sup> pour les SCOV choisis a été utilisée. Pour toutes les familles étudiées, il y a environ 13 à 20% des débits de PAS obtenus qui sont supérieurs à  $10 m^3 j^{-1}$ . Ces valeurs élevées peuvent être dues à des contaminations. La première hypothèse peut être la contamination de l'absorbant, mais dans ce cas, la probabilité est très faible du fait que la mousse a reçu le même protocole avant et après son utilisation. De plus, elle est emballée dans de l'aluminium et stockée à l'étuve à  $50^\circ C$  avant d'être utilisée et après l'utilisation, elle est reemballée et mise dans un sac hermétiquement fermé.

La deuxième hypothèse peut-être la contamination lors de l'analyse mais dans ce cas, il devrait y avoir des valeurs élevées pour l'ensemble des analyses puisque tous les composés ont été analysés avec la même méthode d'analyse. Comme, il y avait quelques valeurs très élevées et beaucoup de valeurs dans le même ordre de grandeur, cette hypothèse ne peut pas être retenue.

La dernière possibilité peut être liée à la mousse NMC@SiC<sup>®</sup>. Cette mousse contient des surfaces effectives de contact avec des petites alvéoles porosité de 30 ppi (pores per inch), et quand on l'utilise pour l'AAS, cette dernière n'est peut-être pas appropriée du fait de la faible surface de contact, les pertes de charges sont faibles et les composés n'ont pas le temps de s'adsorber. On observe des débits élevés le plus souvent pour des composés plus volatiles comme la trifuraline (moyenne 15,1 m<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>), le dichlobénil (moyenne 13,4 m<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>) ou les mono-, et di-chlorophénols, ce qui semble conforter cette hypothèse. Dans certaines périodes, si un monochlorophénol a obtenu un débit élevé, les autres mono-isomères ont aussi obtenus des valeurs élevées. Dans ce travail, on a comparé la NMC@SiC<sup>®</sup> (30 ppi) et la NMC@SiC<sup>®</sup> de plus faible porosité (20 ppi) dans l'AAS. Les résultats obtenus ont montré que certains composés sont plus accumulés dans la mousse avec 30 ppi (petites alvéoles) que dans la mousse de 20 ppi (grandes alvéoles) comme les pesticides analysés par GC/MSMS et les phénols. Donc, de petites alvéoles et une plus grande porosité des mousses influent sur l'efficacité de piégeage en échantillonnage actif, surtout pour les molécules volatiles. Il convient donc de bien contrôler la porosité des mousses qui seront utilisées en échantillonnage actif alors que cela ne semble pas être un facteur important pour l'échantillonnage passif.

## 2. Résultats

### 2.1. Polluant Organique Persistances (POPs)

#### 2.1.1. Analyse des HAPs

**Evaluation des HAP d'atmosphérique :** Les campagnes de prélèvement ont été mises en place entre le 19/06/2018 et le 03/03/2020 sauf à la Wantzenau (WAN) où le prélèvement a eu lieu entre le 22/01/2019 et le 03/03/2020. Pour simplifier la présentation et l'interprétation des résultats, les concentrations atmosphériques moyennes annuelles, les valeurs minimales et maximales, et le pourcentage de fréquence de détection pour les 16 HAPs sont rapportées dans le tableau 4.7. Les 16 HAPs ont été détectés sur tous les sites prélevés. La concentration annuelle totale des  $\Sigma_{16}$ HAPs la plus élevée est trouvée sur le site du jardin Botanique (BOT), avec une valeur moyenne de 15,98 ng m<sup>-3</sup>. Pour les autres sites, leurs concentrations annuelles totales sont autour de 8,48 et 11,22 ng m<sup>-3</sup>, avec une concentration annuelle la plus faible pour le site de Cronenbourg (CRO). Pour le site BOT, la concentration annuelle obtenue est comparable à celle mesurée en milieu urbain à Marseille (21,79 ng m<sup>-3</sup>), la plus grande ville du Sud de la France (Tomaz et al., 2016), et dans l'agglomération grenobloise ( $\Sigma_{16}$ HAP 23,11 ng m<sup>-3</sup>) (Tomaz et al., 2016). Ces résultats pour le site BOT et le site WAN, ont été comparés avec les résultats obtenus avec l'étude précédente qui a été menée dans la même zone pendant les mois d'avril et mai de l'année 2014 à 2016 (Lévy et al., 2018). Les résultats montrent une diminution de la concentration en HAPs totaux. En effet, les concentrations annuelles totales sur le site urbain et rural étaient de 22,04 ng m<sup>-3</sup> et 21,65 ng m<sup>-3</sup> alors que dans cette étude les valeurs ont diminué à 7,49 ng m<sup>-3</sup> et 5,19 ng m<sup>-3</sup>.

Tableau 4.7 : Moyenne, minimum et maximum de concentration annuelle de HAP en ng m<sup>-3</sup> et DF (1)

HAPs	BOT				Epidé				CRO			
	Moy	Min	Max	DF (%)	Moy	Min	Max	DF (%)	Moy	Min	Max	DF (%)
NAP	4,75	0,121	19,58	100	3,13	0,200	9,83	91	1,59	0,06	3,90	88
ACE	0,42	0,068	1,46	100	0,42	0,058	1,38	96	0,18	0,01	0,46	92
FLU	0,21	0,006	1,21	100	0,11	0,011	0,39	91	0,09	0,01	0,35	81
PHE	0,63	0,026	2,91	96	0,32	0,034	0,81	82	0,29	0,02	0,76	77
ANT	0,31	0,005	2,23	40	0,08	0,010	0,16	50	0,16	0,03	0,37	46
FLA	1,04	0,096	3,04	88	0,96	0,041	4,23	86	1,03	0,01	5,28	73
PYR	0,66	0,059	2,28	92	0,23	0,024	0,72	96	0,20	0,01	1,07	88
BaA	1,56	0,015	5,82	100	1,14	0,126	2,25	100	0,99	0,11	3,68	96
CHR	0,67	0,007	2,49	100	0,49	0,054	0,96	100	0,43	0,05	2,18	96
B(b)/(k)F	0,76	0,003	2,50	92	0,34	0,004	4,04	100	0,38	0,01	2,17	88
BeP	0,73	0,007	4,60	92	0,36	0,026	3,63	96	0,48	0,03	2,94	96
BaP	0,70	0,083	4,09	96	0,32	0,047	1,38	96	0,39	0,02	3,97	96
DBaA	1,04	0,480	2,65	44	0,68	0,680	0,68	11	0,87	0,16	3,67	27
IcdP	1,58	0,222	7,91	44	0,82	0,204	2,00	18	0,56	0,22	1,03	27
BghiP	0,92	0,346	2,25	44	0,64	0,133	1,68	27	0,84	0,12	2,02	42
Σ <sub>16</sub> HAPs	15,98				10,04				8,48			

Continue : Moyenne, minimum et maximum de concentration annuelle de HAP en ng m<sup>-3</sup> et DF (2)

HAPs	ECK				SOU				WAN			
	Moy	Min	Max	DF (%)	Moy	Min	Max	DF (%)	Moy	Min	Max	DF (%)
NAP	3,03	0,064	14,65	73	3,12	0,077	13,35	86	3,46	0,03	10,39	100
ACE	0,30	0,011	1,57	77	0,49	0,048	2,57	86	0,29	0,03	0,88	96
FLU	0,28	0,017	1,68	88	0,27	0,008	1,34	86	0,25	0,02	1,25	96
PHE	0,60	0,005	2,40	92	0,73	0,058	4,34	100	0,38	0,02	0,92	93
ANT	0,25	0,015	0,66	36	0,16	0,008	0,44	36	0,38	0,03	0,78	36
FLA	1,19	0,043	2,92	77	0,94	0,003	2,43	96	1,10	0,10	2,86	79
PYR	0,49	0,018	2,04	81	0,33	0,060	2,68	96	0,81	0,02	4,49	100
BaA	1,00	0,207	2,89	96	1,23	0,307	3,54	100	1,04	0,29	1,86	100
CHR	0,43	0,089	1,24	96	0,53	0,132	1,52	100	0,45	0,12	0,80	100
B(b)/(k)F	0,46	0,008	1,85	85	0,27	0,009	0,79	77	0,70	0,05	2,97	100
BeP	0,44	0,006	1,51	92	0,24	0,007	0,65	96	0,66	0,03	3,82	100
BaP	0,18	0,021	0,81	96	0,28	0,028	1,47	91	0,41	0,01	1,94	96
DBaA	0,62	0,138	1,19	15	0,14	0,140	0,14	9	0,17	0,17	0,17	14
IcdP	0,33	0,156	0,76	19	0,68	0,425	0,86	14	0,54	0,07	0,98	36
BghiP	0,35	0,296	0,61	27	0,57	0,122	1,19	23	0,57	0,25	0,89	36
Σ <sub>16</sub> HAPs	9,94				9,97				11,21			

Moy = concentration moyenne annuelle, min = concentration minimum quantifiée, max = concentration maximum, DF = fréquence de détection.

De plus, la contribution annuelle des HAPs en fonction du nombre de cycles a été déterminée pour chaque site (Figure 4.2), il semble que les répartitions des HAPs pour tous les sites sont très proches même s'il existe de légères différences. Pour les deux sites urbains BOT et Epidé, les profils de distribution sont les 2 Cycles > 4 cycles > 5 cycles > 6 cycles > 3 cycles, tandis qu'à CRO, il est de 4 cycles > 5 cycles > 2 cycles > 6 cycles > 3 cycles. Et pour les sites suburbains d'Eckbolsheim (ECK) et Souffelweyersheim (SOU) et le site WAN, leurs profils de concentration sont dominés par 2 cycles > 4 cycles > 3 cycles ≈ 5 cycles > 6 cycles. Ainsi pour les sites urbains, la plus petite fraction des HAPs correspond à ceux ayant 3 cycles tandis que pour les sites suburbains et ruraux, c'est la fraction des HAPs à 6 cycles qui est minoritaire.

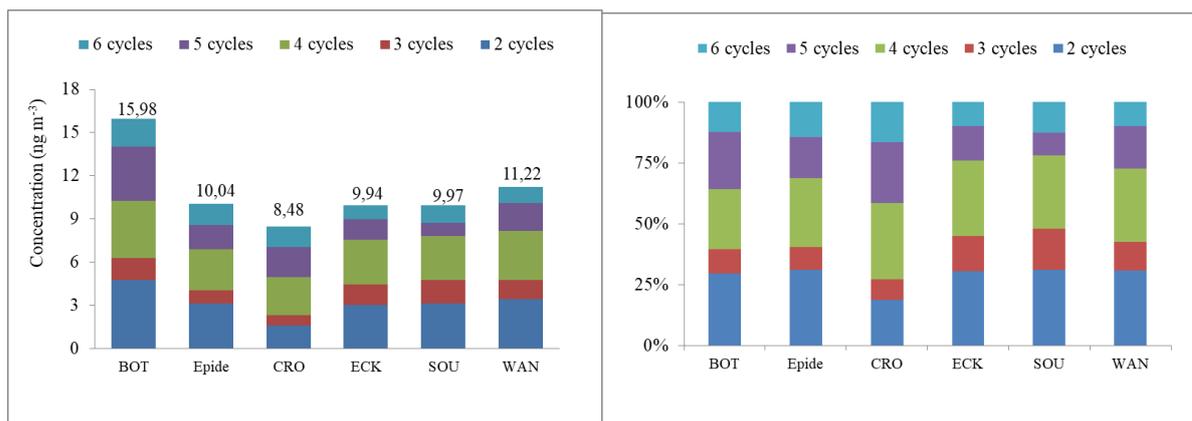


Figure 4.2: Concentration annuelle (gauche) et contribution des HAP (droite).

Les résultats obtenus avec les différentes concentrations moyennes annuelles et avec le profil de distribution sont similaires pour tous les sites. Ceci semble indiquer que les sources d'émissions des HAPs pour chaque site sont identiques. Néanmoins, même si chaque site présente des sources d'émissions similaires, ces différentes sources n'affectent pas de la même façon les différents sites. Les sources d'émissions des HAPs dépendent principalement du processus à l'origine de leur émissions. La source principale d'émissions sont les processus de combustion (Blasco et al., 2006). En France, la principale source d'émission des HAPs (>55%) est le secteur résidentiel/tertiaire (CITEPA, 2019). En Alsace, plus de 83% des émissions de HAPs sont due au chauffage domestique et la deuxième source est le secteur des transports via la combustion du diesel et de l'essence (ATMO Grand-Est, 2020). Cependant, la plupart des études montrent que les émissions des gaz d'échappement des véhicules sont les plus gros contributeurs de HAP en milieu urbain.

Pour l'identification des sources d'émission des HAP dans l'air, certains HAPs spécifiques ont été suggérés comme étant des indicateurs de certains processus à l'origine de la libération des HAPs dans l'environnement. Ils sont qualifiés de marqueurs de sources, le profil et le rapport de concentrations en HAP peuvent ainsi être utilisés pour déterminer la contribution de différentes sources à leurs concentrations dans l'air (Ravindra et al., 2008). Par exemple, Khalili et al. ont déterminé la composition chimique des principales sources de HAP atmosphérique dans la région métropolitaine de Chicago de 1990 à 1992 (Khalili et al., 1995). Ils ont découvert que les HAP à 2 ou 3 cycles étaient responsables de 92 %, 65 %, 74 %, 99 % et 80 % de la concentration totale des 20 HAP mesurés dans les tunnels routiers, les moteurs diesel, les moteurs à essence, la cokerie et les échantillons de combustion du bois, respectivement (tableau 4.8). Pour les HAPs lourds, les 5 cycles, dominant dans les moteurs diesel, à essence et la combustion en bois, tandis que les 6 cycles ne sont importants que dans les moteurs diesel. Cependant, pour cette méthode, il faut noter que ces marqueurs impliquent un certain degré de chevauchement entre les profils de différentes catégories de sources d'émission. Donc, la méthode actuelle souvent utilisé est un rapport spécifique (« diagnostic ratio ») de HAP.

Tableau 4.8: Distribution du pourcentage de HAP par rapport à la masse totale dans les différentes sources

HAPs	Tunnel routier	Moteurs diesel	Moteurs à essence	Cokerie	Combustion du bois
2 cycles	76,2	8,7	55,6	89,80	11,0
3 cycles	16	56,2	18,1	8,90	69,2
4 cycles	4,3	10,8	12,6	0,97	6,6
5 cycles	3,1	18,7	13,4	0,22	13,2
6 cycles	0,4	5,2	0,05	0,01	Ddl

Bdl (sous la limite de détection) ; de Khalili et al. (2005).

En outre, la diversité des sources d'HAPs pourrait également être caractérisée à partir des rapports spécifiques. Par exemple, Liu et al. a. utilisé le rapport entre des isomères de masse molaire 202 (FLA et PYR) et 276 g.mol<sup>-1</sup> (IceP et BghiP) pour distinguer la source d'émission des HAPs. Les faibles valeurs de FLA/(FLA+PRY) et IcdP/(IcdP+BghiP) < 0,4 et < 0,2 respectivement, indiquent une source pétrogénique, tandis que les valeurs de rapport entre 0,4-0,5 et 0,2-0,5 suggèrent que la source possible est la combustion de carburant, et alors que des rapports supérieurs à 0,5 sont caractéristiques de la combustion du bois, ou du charbon (Liu et al., 2017). La figure 4,3 présente la distribution du rapport FLA/(FLA+PRY) vs IcdP/(IcdP+BghiP) pour tous les sites, afin d'identifier les différentes origines majeures des émissions de HAP sur ces sites. D'après ce graphique, les sources principales d'émission des HAPs sont réparties entre la combustion en bois/charbon par le secteur résidentiel et la combustion du carburant par le transport automobile. Pour le site BOT avec la fréquence de détection la plus élevée par rapport aux autres sites, les valeurs moyennes des FLA/(FLA+PRY) et IcdP/(IcdP+BghiP) sont de 0,49 et 0,41 respectivement en période chaude (printemps et été), ce qui laisse supposer que l'émission de HAP durant cette période est plutôt liée au secteur du transport automobile, tandis que pour les périodes froides (automne et hiver), les rapports moyens de FLA/(FLA+PRY) et IcdP/(IcdP+BghiP) sont de 0,65 et 0,51 respectivement. Ceci indique que le secteur résidentiel est la source principale de HAP durant cette période. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux obtenus par échantillonnage actif au même endroit et à la même période (Chimjarn et al., 2021). De plus, les rapports entre PHE/(PHE+ANT) (tableau 4.8) sont de 0,73 ± 0,17, 0,82 ± 0,09 et 0,68±0,21 en période chaude, froide et en moyenne annuelle, respectivement. Ces valeurs sont cohérentes avec celles présentées par l'US EPA (1999) (0,73±0,18 et 0,84±0,16). Elles indiquent l'émission des HAP par la combustion de diesel en période chaude et la combustion de bois en période froide. Les résultats obtenus pour la période chaude est cohérent avec l'étude précédente faite par Lévy et al. en utilisant le résine de XAD-2 comme PAS pour étudier les HAPs entre avril et mai à 2014-2016 (Lévy et al., 2018). En outre, le tableau 4.9 présente également les valeurs moyennes annuelles de rapports de certains HAP pour tous les sites comme PHE/(PHE+ANT), FLA/(FLA+PRY), FLU/(FLU+PRY), IcdP/(IcdP+BghiP) et BaP/(BaP+CHR) avec les valeurs trouvées dans la littérature. Par exemple pour le rapport entre FLU/(FLU+PRY), les moyennes annuelles variaient entre 0,32-0,43 (>0.5), montrant la combustion de diesel (Mandalakis et al., 2002). Ces valeurs confirment que les sources d'émission dans tous les sites sont du même type comme la diesel, l'essence, le bois et le charbon.

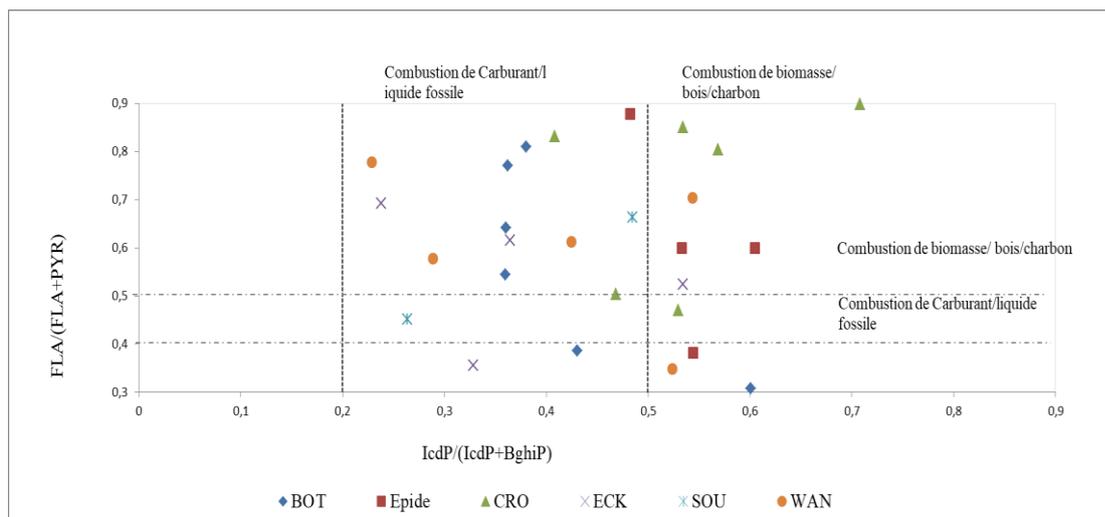


Figure 4.3 : Rapports entre FLA/(FLA+PYR) vs IcdP/(IcdP+Bghi)

Tableau 4.9. Rapport de la moyenne annuelle de certains HAPs avec les valeurs présentées dans la littérature

Rapport		PHE/(PHE+ANT)	FLA/(FLA+PYR)	FLU/(FLU+PYR)	IcdP/(IcdP+BghiP)	BaP/(BaP+CHR)
Sites	BOT	0,25-0,91 (0,68±0,21)	0,30-0,81 (0,59±0,23)	0,07-0,72 (0,32±0,28)	0,36-0,60 (0,41±0,09)	0,16-0,93 (0,45±0,22)
	Epide	0,46-0,96 (0,75±0,18)	0,38-0,90 (0,69±0,20)	0,09-0,73 (0,38±0,22)	0,48-0,61 (0,54±0,04)	0,13-0,77 (0,37±0,20)
	CRO	0,26-0,76 (0,57±0,22)	0,25-0,91 (0,67±0,27)	0,11-0,89 (0,43±0,32)	0,46-0,71 (0,53±0,10)	0,17-0,97 (0,34±0,20)
	ECK	0,41-0,87 (0,67±0,21)	0,34-0,90 (0,56±0,22)	0,08-0,83 (0,37±0,26)	0,23-0,59 (0,36±0,14)	0,08-0,73 (0,30±0,18)
	SOU	0,53-0,88 (0,78±0,14)	0,23-0,96 (0,64±0,30)	0,11-0,94 (0,42±0,42)	0,26-0,77 (0,49±0,26)	0,07-0,68 (0,30±0,21)
	WAN	0,33-0,92 (0,68±0,27)	0,34-0,87 (0,61±0,21)	0,06-0,75 (0,42±0,26)	0,23-0,54 (0,42±0,22)	0,09-0,71 (0,37±0,19)
Source d'émission	Essence	0,77 ± 0,10 <sup>a</sup>	0,52±0,13 <sup>a</sup>	<0,5 <sup>c</sup>	0,32±0,17 <sup>a</sup>	0,22-0,55 <sup>f</sup>
	Diesel	0,73 ± 0,18 <sup>a</sup>	0,43 <sup>b</sup>	>0,5 <sup>c</sup>	0,37 <sup>d</sup>	0,38-0,64 <sup>g</sup>
	Bois	0,84 ± 0,16 <sup>a</sup>	0,62 <sup>b</sup>		0,42 ± 0,18 <sup>a</sup>	0,43 <sup>h</sup>
	Charbon	0,85±0,11 <sup>a</sup>	0,57±0,12 <sup>a</sup>		0,56 <sup>e</sup>	

US EPA (1999) ; <sup>b</sup> (Manoli et al., 2004) ; <sup>c</sup> (Mandalakis et al., 2002) ; <sup>d</sup> (Grimmer et al., 1983) ; <sup>e</sup> (Pio et al., 2001) ; <sup>f</sup> (Simcik et al., 1999) ; <sup>g</sup> (Sicre et al., 1987) ; <sup>h</sup> (Li et Kamens, 1993).

Notons que pour les trois sites caractérisés urbains, des concentrations en HAPs différentes ont été mesurées. Le site BOT (16,36 ng m<sup>-3</sup>) est 1,5 fois plus concentré que le site Epide (10,04 ng m<sup>-3</sup>) et 2 fois plus concentré que le site CRO (8,84 ng m<sup>-3</sup>). Cette observation peut être expliquée par le fait que le site BOT est situé juste à côté d'une route où les émissions des véhicules sont importantes. De plus, il est au cœur de l'agglomération strasbourgeoise avec un secteur résidentiel et une population très dense. Les émissions de HAPs sur ce site peuvent donc être attribuées à deux sources importantes que sont la circulation automobile et le chauffage domestique. Pour le site Epide, qui se situe à environ 2 km du site BOT, les sources d'émissions des HAPs sont plus limitées que pour le site BOT. Néanmoins, il est à proximité du port au pétrole qui semble contribuer de manière limitée aux émissions de HAPs pour ce site. Pour le site CRO situé à 7 km de centre de Strasbourg, les concentrations en HAPs légers ont baissé d'un facteur 3 fois par rapport au site BOT et d'un facteur 2 par rapport aux sites suburbains et ruraux. Pour les concentrations en HAPs lourds, on observe une baisse d'un facteur 2 par rapport au site BOT mais une augmentation d'un facteur 1,5 fois par rapport aux sites suburbains et ruraux. Ces résultats montrent que les HAPs pour le site CRO semblent dominés par la source transport routier plutôt que par la source chauffage résidentiel.

**Profils de la tendance annuelle des concentrations en HAP :** Les tendances annuelles des concentrations des  $\Sigma_{16}$ PAH pour tous les sites avec la température sont présentées dans la figure 4.4. Pour le site BOT, la concentration variait de 2,10 ng m<sup>-3</sup> à 39,34 ng m<sup>-3</sup> pour des températures 24.63 °C et 5.26°C respectivement. Les résultats du site BOT montrent une augmentation de la concentration en HAP en relation avec la baisse de la température. Pour les autres sites, la même tendance peut être observée avec pour CRO (2,56-29,62 ng m<sup>-3</sup>), Epide (1,64-27,28 ng m<sup>-3</sup>), ECK (0,77-22,09 ng m<sup>-3</sup>), SOU (1,98-30,02 ng m<sup>-3</sup>) et WAN (2,07-22,54 ng m<sup>-3</sup>). Ce résultat montre clairement que les concentrations sont élevées des mois de novembre à janvier (automne et hiver-saison froide) avec une température variant entre 2,35 et 5,63°C, tandis que du mois de mai à octobre (printemps et été, saison chaude), les concentrations en HAP ont baissé. Ces résultats sont cohérents avec ceux trouvés dans la littérature (Sanderson et al., 2004; Tsapakis et Stephanou, 2005). La température et les conditions météorologiques sont donc des facteurs importants influençant la distribution saisonnière des HAP dans l'atmosphère (Li et al., 2006; Tian et al., 2009).

Outre les facteurs météorologiques, les sources d'émissions des HAP sont le principal facteur influençant les variations saisonnières (Wang et al., 2008). En période froide, les émissions liées au chauffage résidentiel augmentent fortement.

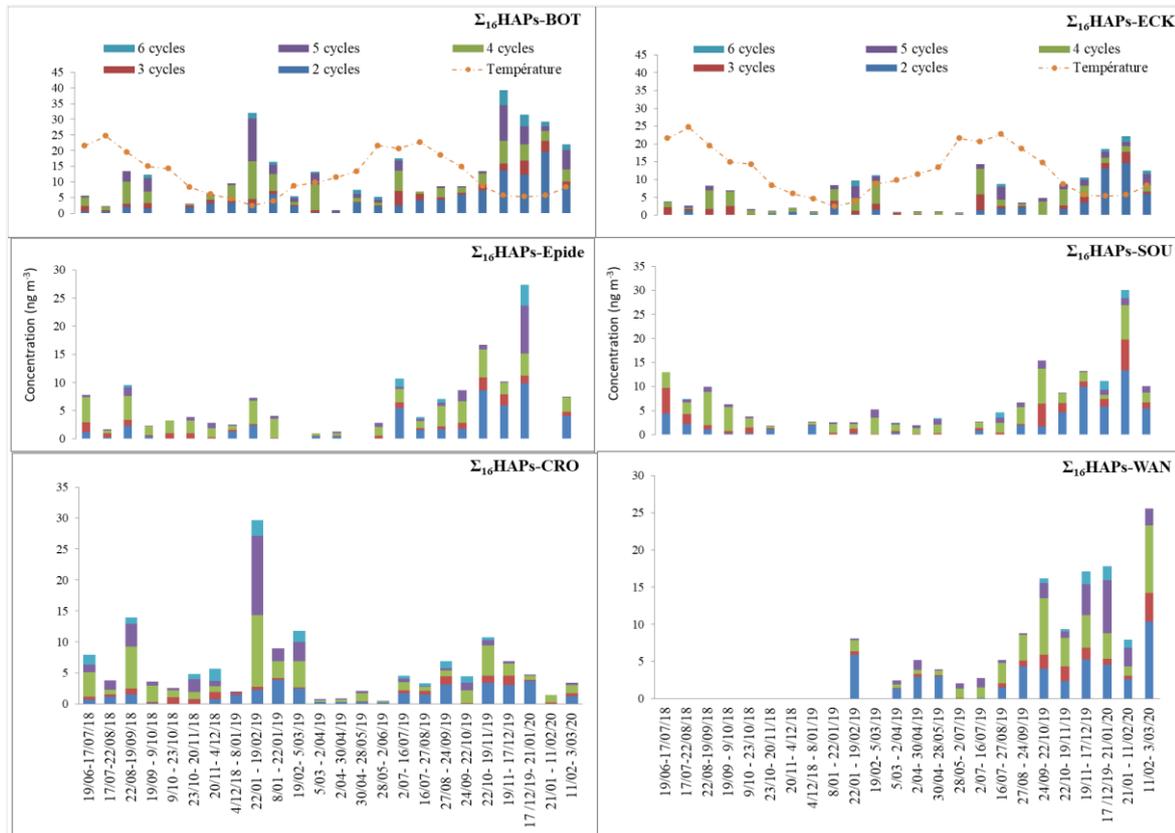


Figure 4.4 : Profils de la présence de concentrations en HAPs dans l'air en fonction des périodes de prélèvement 16/06/18 - 03/03/2020, avec la température correspondante.

### 2.1.2 Analyse des PCBs

**Evaluation des PCBs atmosphérique.** La figure 4.5 (gauche) présente les concentrations annuelles totales des  $\Sigma_{22}$ PCBs pour chaque site avec les différents congénères. Les résultats obtenus ont été

groupés en deux groupes : premier groupe avec les concentrations les plus élevées sur les sites urbains et variant entre 4,75 et 6,16 ng m<sup>-3</sup> et un autre groupe avec les concentrations plus faibles sur les sites suburbains et ruraux variant entre 3,57 et 3,91 ng m<sup>-3</sup> avec les moyennes, minimum et maximum des concentrations annuelles de chaque PCBs (tableau 4.10). Les concentrations des PCBs dans l'atmosphère reportées dans plusieurs études étaient variables, allant du pg m<sup>-3</sup> (Mandalakis et al., 2002; Montone et al., 2003; Yeo, 2003) au ng m<sup>-3</sup> (Chen et al., 2009; Tasdemir et al., 2004). Les concentrations en PCBs obtenues dans ce travail sont supérieures en comparaison avec celles trouvés en Grèce (0,006-0,157 ng m<sup>-3</sup>) (Chrysikou et al., 2009), mais elles sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans certaines études comme à Paris (0,15-1,17 ng m<sup>-3</sup>) (Blanchard et al., 2006), en Chine (0,16-2,27 ng m<sup>-3</sup>) (Chen et al., 2009) et à Chicago (0,42-8,31 ng m<sup>-3</sup>) (Tasdemir et al., 2004). Actuellement, les PCBs sont interdits de production et d'utilisation et les processus d'émissions atmosphériques actuels sont principalement dus à des processus de combustion ou d'élimination de produits ou matériaux contenant des PCBs. Donc, la présence plus ou moins concentrée de PCBs dépend fortement de leurs sources d'émissions donc de la zone où est situé le préleveur.

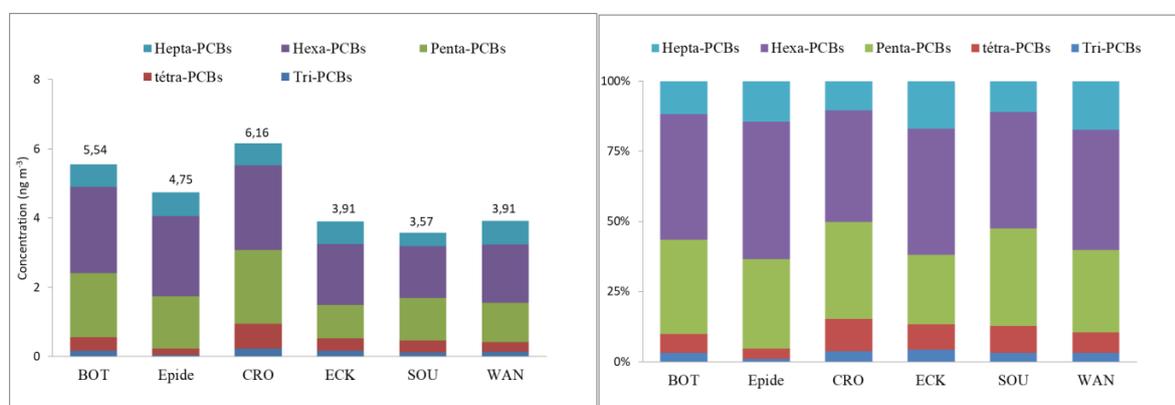


Figure 4.5: Concentrations annuelles (gauche) et distribution des PCBs (droite).

La figure 4.5 (droite) représente la distribution des homologues des tri-, tétra-, penta-, hexa- et hepta-PCBs observés sur chaque site. Les répartitions des PCBs obtenues sur tous les sites sont similaires. Les homologues les plus présents sont généralement des penta-PCBs/hexa-PCBs, pour tous les sites, puis viennent les tri+tétra-PCBs puis les hepta-PCBs, excepté au centre Epide où les hepta-PCB sont supérieurs aux tri+tétra-PCBs. Cette similarité dans la distribution totale des homologues de PCB peut indiquer que les sources d'émissions des PCBs dans tous les sites sont identiques. Selon l'étude de Biterna et Voutsas (2005), le penta-PCB et hexa-PCB sont prédominants souvent dans les particules totales en suspensions (TSP) de sites proches d'activités urbaines industrielles. De plus, la circulation automobile est considérée comme une source possible de PCBs dans l'atmosphère. En effet, les concentrations plus élevées en PCB dans l'air ambiant et dans les poussières sont généralement mesurées à proximité des routes à forte densité trafic, dans les tunnels et à proximité des centres-villes ainsi que dans les sites suburbains (Biterna and Voutsas, 2005; Chrysikou et al., 2009). En outre, les PCB 118 et 138 ont souvent été analysés car ils sont des marqueurs de véhicules, d'ordures, de bois et de chauffage central alors que le PCB 180, pourrait provenir du chauffage domestique (au bois et à biomasse). Il était également le congénère prédominant dans les émissions issue de la combustion des ordures (Biterna et Voutsas 2005). Dans, notre cas, les PCB 118 et 138 ont été souvent détectés et en concentrations plus élevées sur les sites urbains (BOT et CRO) sauf pour le site Epide qui a présente les mêmes niveaux de concentrations que les sites suburbains et ruraux. Pour le PCB 180, il a été détecté dans 100% des échantillons du site rural (WAN) et sa concentration est proche de celle obtenue pour les sites urbains (BOT et

Epide). Pour les PCBs, les tendances au niveau des concentrations sont un peu différentes de celle des HAPs. En effet, les concentrations les plus élevées sont pour les trois sites urbains alors que pour les HAPs, la concentration la plus élevée n'était que pour le site BOT. Cette observation indique qu'en plus de l'influence de la circulation automobile et du secteur résidentiel, les émissions de PCBs peuvent être influencées par le secteur industriel. Comme le montre les études de Guéguen et al. (2011 et 2013), la présence de PCBs au niveau de la ville de Strasbourg et de sa périphérie sont influencées par l'activité industrielle le long du Rhin notamment par des centrales sidérurgiques et thermiques au niveau du port industriel à Kehl. Ceci peut être corroboré par le site Epide qui est le site le plus proche de Kehl et qui semble être le plus influencé par le secteur industriel. En effet, on peut comparer la proportion de PCB 138 (marqueur automobile) et le PCB 153 (marqueur industriel), constituant principal de l'Aroclor 1260 (Ragab et al., 2016). On observe une influence directe des rejets industriels dans les zones contaminées telle que le site Epide car le rapport PCB 138/153 est faible (1.6) par rapport aux autres sites (environ 2,1-4,1), ce qui traduit bien l'influence des activités industrielles.

En plus des sources primaires d'émissions de PCBs, il existe une source secondaire d'émission de PCBs dans l'air à partir des sols, des sédiments et des eaux (Cui et al., 2016; Liu et al., 2020). Le site de CRO présente la plus faible concentration en HAPs mais la plus haute concentration de PCBs. Cette observation peut être expliquée par leurs émissions à partir de la source secondaire. Il y avait une grand basserie dans cette zone, et même si elle a disparu, il peut rester certains composés persistants dans le sol dont les PCBs qui pouvait être émis du temps où la brasserie fonctionnait (Association Robin des Bois, 2016).

Tableau 4.10 : Moyenne, minimum et maximum de concentration annuelle de PCB en ng m<sup>-3</sup> et fréquence de détection (1)

PCBs	BOT				Epide				CRO			
	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)
18	0,07	0,001	0,52	65	0,02	0,006	0,04	79	0,08	0,012	0,23	50
28/31	0,10	0,009	0,57	83	0,03	0,004	0,10	68	0,15	0,011	0,57	79
44	0,11	0,005	0,60	74	0,03	0,003	0,09	84	0,13	0,007	0,59	83
52	0,08	0,005	0,35	100	0,04	0,001	0,15	58	0,29	0,026	0,77	75
70	0,08	0,003	0,36	57	0,02	0,001	0,07	84	0,15	0,015	0,57	54
81	0,11	0,001	0,36	100	0,08	0,014	0,33	100	0,13	0,007	1,18	100
101	0,16	0,007	0,49	100	0,12	0,006	0,53	100	0,26	0,006	1,55	100
105	0,23	0,011	0,94	100	0,17	0,001	0,68	89	0,25	0,009	2,17	83
114	0,08	0,006	0,35	96	0,07	0,003	0,31	100	0,09	0,005	0,56	92
118	0,27	0,010	1,14	100	0,22	0,003	0,67	84	0,32	0,006	2,38	75
123	0,48	0,030	2,67	96	0,41	0,013	1,99	100	0,64	0,020	2,24	96
126	0,64	0,050	1,95	78	0,52	0,091	3,45	74	0,57	0,036	2,40	75
138	0,57	0,017	3,30	100	0,38	0,009	1,52	95	0,55	0,005	2,53	88
149	0,32	0,001	2,13	96	0,29	0,003	1,44	74	0,40	0,006	2,76	96
153	0,14	0,003	0,33	65	0,23	0,008	1,56	100	0,17	0,006	0,51	75
156/157	0,62	0,008	1,99	87	0,60	0,038	2,35	95	0,54	0,012	2,49	92
167	0,33	0,007	1,59	87	0,22	0,005	2,40	95	0,18	0,018	1,52	100
169	0,51	0,060	1,79	100	0,60	0,005	2,53	79	0,61	0,005	2,02	96
180	0,410	0,015	0,799	52	0,43	0,012	2,66	47	0,41	0,001	2,29	88
189	0,242	0,044	0,782	83	0,26	0,100	0,79	32	0,23	0,002	1,05	63
Σ <sub>22</sub> PCBs	5,54				4,75				6,16			

Continue : Moyenne, minimum et maximum de concentration annuelle de PCB en ng m<sup>-3</sup> et DF (2)

PCBs	ECK				SOU				WAN			
	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)
18	0,07	0,002	0,29	63	0,05	0,001	0,25	77	0,05	0,005	0,26	71
28/31	0,10	0,003	0,42	75	0,07	0,003	0,37	86	0,08	0,005	0,38	71
44	0,06	0,001	0,26	75	0,05	0,001	0,34	82	0,05	0,002	0,29	86
52	0,13	0,000	0,40	42	0,16	0,011	0,49	59	0,09	0,004	0,43	71
70	0,07	0,001	0,17	54	0,06	0,004	0,33	64	0,05	0,002	0,21	57
81	0,10	0,006	0,72	100	0,08	0,009	0,32	100	0,09	0,006	0,33	93
101	0,16	0,006	0,61	100	0,14	0,012	1,20	100	0,10	0,004	0,42	100
105	0,09	0,002	0,49	75	0,11	0,005	0,35	73	0,07	0,004	0,21	86
114	0,05	0,001	0,22	96	0,06	0,000	0,30	91	0,06	0,001	0,20	100
118	0,17	0,003	1,05	79	0,25	0,001	1,04	64	0,19	0,001	0,70	93
123	0,31	0,020	1,95	100	0,41	0,012	2,19	95	0,33	0,057	1,10	100
126	0,19	0,014	1,16	67	0,27	0,034	1,11	95	0,40	0,070	1,50	86
138	0,37	0,034	1,60	88	0,27	0,006	0,97	91	0,33	0,026	1,00	100
149	0,18	0,001	1,09	79	0,14	0,003	0,60	73	0,14	0,007	0,60	79
153	0,17	0,008	0,95	75	0,08	0,001	0,35	100	0,16	0,001	0,55	100
156/157	0,40	0,034	1,46	92	0,45	0,033	1,41	91	0,29	0,016	0,76	100
167	0,15	0,002	0,57	88	0,10	0,006	0,31	95	0,28	0,020	1,25	100
169	0,48	0,038	1,31	88	0,44	0,031	1,26	91	0,47	0,093	0,98	100
180	0,28	0,023	0,83	63	0,15	0,026	0,43	41	0,44	0,015	1,62	100
189	0,39	0,019	1,63	63	0,25	0,017	0,63	55	0,23	0,087	0,40	100
Σ <sub>22</sub> PCBs	3,91				3,57				3,91			

Moy = concentration moyenne annuelle, min = concentration minimum quantifiée, max = concentration maximum, DF = fréquence de détection.

**Profils de la tendance saisonnière et temporelle des concentrations des PCBs** (figure 4.6) : Les résultats d'échantillonnage sont regroupés pour simplification en 5 périodes : P1 de juin à octobre 2018 avec une température moyenne de 19,51±4,44 °C, P2 de octobre 2018 à février 2019 avec une température moyenne de 5,97 ±2,64 °C, P3 de mars à mai 2019 avec une température moyenne de 11,77±1,70 °C, P4 de juin à octobre 2019 avec une température moyenne de 19,98±3,10 °C et P5 d'octobre 2019 à février 2020 avec une température moyenne 7,48 ±1,65 °C. Notons que, parmi ces 5 périodes, il y a deux paires de périodes qui correspondent aux mêmes périodes d'échantillonnages mais de différentes années, tels que la P1 est la même période que la P4 et la P2 est également la même période que la P5. Les profils saisonniers des sites en BOT, Epide et ECK se ressemblent, tel que la concentration moyenne la plus faible est sur la P3 (mars-mai), la concentration sur les périodes chaude et froide ne sont pas très différentes sauf à BOT à période de froid (P2) est moins faible que le P1 ≈ P4 ≈ P5 et à Epide en période de froid (P5) où les concentrations sont 2-3 fois plus élevées que durant les autres périodes.

A CRO, la période la plus polluée est sur l'année 2018 avec P2 environ ½ fois plus élevé que P1 et les 3 autres périodes sont proches et beaucoup plus faibles que P2 et P1. Sur le site SOU, il est similaire du site CRO sauf la P2 qui a la plus faible concentration. La dernière à WAN, leurs 4 périodes d'échantillonnage sont similaires en concentration, même s'il est un peu plus important dans la P5. A partir des résultats obtenus, il semble que les émissions des PCBs dans l'air ne dépendent pas de la température.

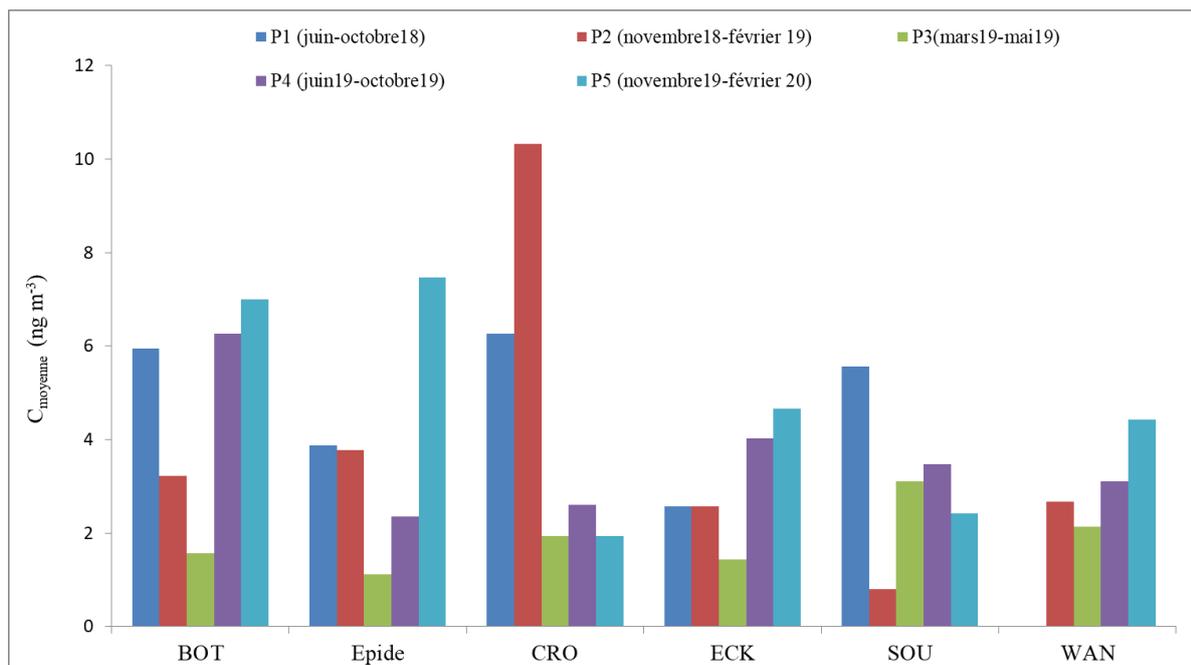


Figure 4.6 : Evaluation des cumuls des concentrations en PCBs pour les périodes différentes

### 2.1.3 Analyse des OCPs

**Evaluation des OCPs atmosphérique :** la figure 4.7 présente la concentration des  $\Sigma_{21}$ OCPs en fonction des sites étudiés avec les concentrations annuelles de  $\Sigma_{21}$ OCPs variant entre 1,40-2,90 ng m<sup>-3</sup>. Pour les OCPs, il n'y a pas de différence significative des concentrations entre les sites urbains, suburbains ou ruraux. Les répartitions des OCPs sur chaque site sont similaires avec le DDT (25-37%) > HCHs (14-38%) > heptachores (9-15%), endosulfans (5-12%) > le méthoxychlore (5-9%) > les DRINES (5-9%)  $\approx$  les chlordanes (5-10%) > HCB (1-4%).

Ces OCPs sont désormais interdits ou strictement réglementés dans les pays industrialisés, néanmoins ils sont couramment détectés dans l'air et les précipitations des zones rurales ou urbaines. Ainsi, la présence des OCPs dans l'atmosphère peut être due soit à leur rémanence, soit aux transports à longue distance à partir des zones où ils sont encore utilisés (Pozo et al., 2004), soit à partir de la volatilisation des sols et de l'eau contaminés par les OCPs (Meijer et al., 2003; Qu et al., 2019). Les sources d'émission des OCPs peuvent être définies en utilisant le rapport entre leurs énantiomères : les rapports entre  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH, DDT/(DDE+DDD),  $\alpha$ -/ $\gamma$ -endosulfan ou trans/cis-chlordane (Chrysikou et al., 2009; Qu et al., 2016; Scheyer et al., 2005).

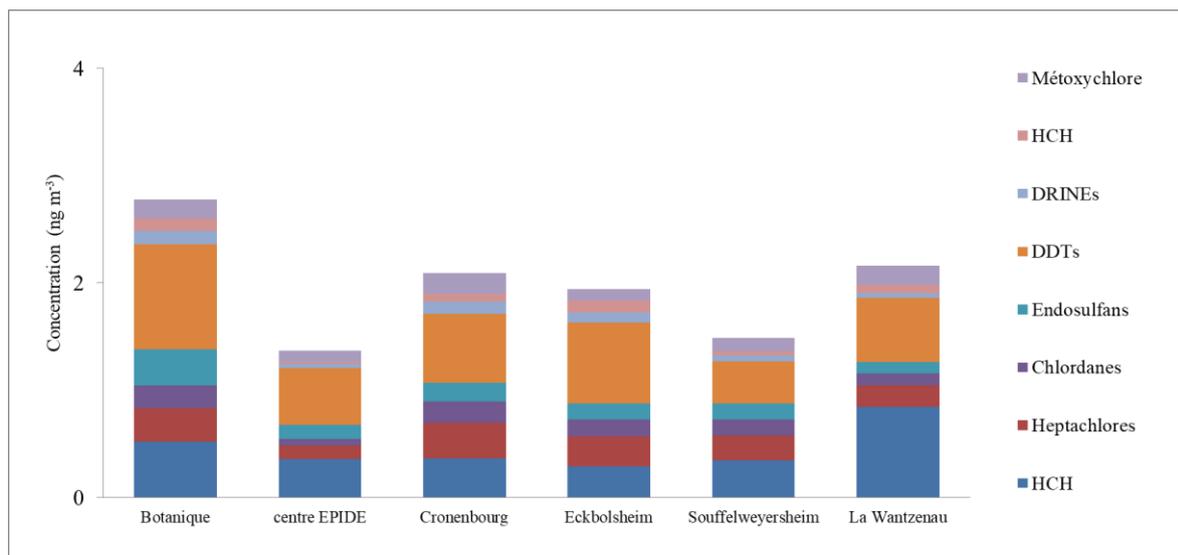


Figure 4.7 : Concentration annuelle de  $\Sigma_{21}$ OCPs

Les concentrations annuelles de chaque OCPs sont présentées dans le tableau 4.11. Pour les fractions majoritaires de DDTs, elles variaient entre 0,03 et 0,24 ng m<sup>-3</sup> avec une fréquence de détection élevé > 50% sauf pour la p,p'-DDE ou elle est < 50%. Les valeurs obtenues étaient supérieures à celle trouvées par Scheyer et al (2005) qui les a recherché au niveau de la ville de Strasbourg (entre 0,007 et 0,050 ng m<sup>-3</sup>) (Scheyer et al., 2005). Ces écarts peuvent être expliquées par les différences entre les méthodes de prélèvement et sa durée (Hayward et al., 2010). Dans, cette étude c'est la concentration moyenne annuelle qui est considérée, alors que dans l'étude précédente c'était des concentrations obtenues sur de courtes durées par échantillonnage grand volume entre 24 et 72 h (environ 5 jours pour chaque saison). Le DDT et ses métabolites persistent dans l'environnement de Strasbourg, tandis qu'une source récente potentielle pourrait être le pesticide dicofol, qui peut contenir des pourcentages appréciables de DDT comme sous-produit (Li et al., 2007). Les rapports des isomères du DDT ont été fréquemment utilisés pour identifier les sources possibles de DDTs. Une faible valeur du rapport DDT/(DDE + DDD) indique une signature de DDT âgé, tandis qu'une valeur bien supérieure à 1 indique l'utilisation actuelle (Li et al., 2007; Shen et al., 2005).

Dans cet étude, les valeurs moyennes du rapport DDT/(DDE + DDD) en fonction des saisons sont représentées dans le tableau 4.12. Ils varient entre 0.43 et 0.73 pour les sites CRO et ECK suggérant principalement du DDT âgé (dégradé par les micro-organismes). Pour le printemps sur les sites BOT, SOU et WAN, les valeurs moyennes de leurs rapports étaient > 1 avec 1,37, 1,80, et 2,05 respectivement. En plus du printemps, il y a encore des valeurs > 1 comme l'automne pour site BOT (1.18) et l'hiver pour le site Epide (1,47) et WANT (2,05). Ces valeurs peuvent suggérer des apports provenant d'une nouvelle utilisation de DDT ou de sources de réémission. De plus, le rapport entre *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT peut indiquer que les DDTs peuvent provenir du pesticide dicofol. Dans ce cas, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDE et *p,p'*-DDT représentent 46, 29, 18 et 7% des concentrations totales des quatre DDTs (Qiu et al., 2005). Dans ce travail, par exemple pour le site BOT, le rapport *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT varie entre 0,13 et 4,77 (moyenne 0,84±1,11), ce qui était assez proche du rapport calculé de 0,74-0,96 pour le DDT technique et est bien inférieur à ~28 pour le DDT de type dicofol dans l'air (Liu et al., 2009). Ces rapports et proportions permettent donc d'estimer que les sources de DDT dans l'air de notre région sont majoritairement composées de DDT technique et de DDT technique vieilli dans l'atmosphère.

En plus des DDTs, les HCHs étaient la deuxième fraction majeure, sauf à WAN (HCHs sont majoritaires). On peut détecter les 4 isomères des HCHs sur tous les sites. Le  $\gamma$ -HCH ou lindane est l'isomère la plus détectable (79-100%) avec des concentrations variant entre 0,030 et 0,11  $\text{ng m}^{-3}$ , le deuxième est le  $\beta$ -HCH avec des concentrations entre 0,081 et 0,36  $\text{pg m}^{-3}$  et le puis  $\alpha$ -HCH (0,09 à 0,44  $\text{ng m}^{-3}$ ) et le  $\delta$ -HCH (0,02 à 0,12  $\text{ng m}^{-3}$ ) qui a une fréquence de détection inférieure à 30%. Les HCHs ont été utilisés comme insecticide commercial dans deux formules: le HCH technique contenant environ 55 à 80 % de  $\alpha$ -HCH, 5 à 14 % de  $\beta$ -HCH, 8 à 15 % de  $\gamma$ -HCH et des petites proportions d'isomères mineurs et le  $\gamma$ -HCH pur qui est utilisé en France et dans les pays les plus développés. Lorsqu'on utilise du  $\gamma$ -HCH pur, les concentrations en  $\gamma$ -HCH sont supérieures à celles du  $\alpha$ -HCH tandis que lorsqu'on utilise du HCH technique, l'isomère  $\alpha$ -HCH prédomine dans l'atmosphère. Le  $\gamma$ -HCH est souvent détecté mais sa concentration annuelle n'est pas très élevée, donc sa source principale d'émission peut être les sources secondaires liées à la re-volatilisation à partir de l'eau, du sol et de la végétation. En outre, le rapport entre  $\alpha$ -/ $\gamma$ -HCH peut indiquer leurs sources d'émission (HCH technique historique vs lindane) et est un indicateur du transport atmosphérique à longue distance. Scheyer et al. (2005) ont montré que les rapports de  $\alpha$ -/ $\gamma$ -HCH sont inférieurs ou égaux à 1, du fait de l'utilisation intensive du lindane en Alsace et à cause de sa persistance, la contamination atmosphérique de l'air ambiant de Strasbourg peut donc être attribuée à une origine locale tandis qu'un rapport  $\alpha$ -/ $\gamma$ -HCH proche ou supérieur à 3 montre une combinaison à la fois d'émissions locales de lindane et de transport à longue distance (Scheyer et al., 2005). Un rapport  $\alpha$ -/ $\gamma$ -HCH est  $> 4$  indique l'utilisation récente de HCH technique (Qu et al., 2015). Dans ce travail, le rapport  $\alpha$ -/ $\gamma$ -HCH (tableau 4.11) varie entre 1,94 et 5,12, donc les sources possibles dans cette région sont la combinaison entre les sources locales et les HCHs provenant du transport atmosphérique à longue distance. Cependant, on ne peut pas le confirmer car la fréquence de détection du  $\alpha$ -HCH est très faible, ce qui ne permet pas le calcul de nombreux rapports  $\alpha$ -/ $\gamma$ -HCH.

Pour les endosulfans, deux isomères sont présents dans l'air de Strasbourg, avec des concentrations à peu près du même niveau tel que le  $\beta$ -endosulfan variant entre 0,06 et 0,19  $\text{ng m}^{-3}$  et l' $\alpha$ -endosulfan entre 0,05 et 0,15  $\text{ng m}^{-3}$  pour tous les sites. Le rapport  $\alpha$ -/ $\beta$ -endosulfan peut être un indicateur de leurs sources d'émission. Ainsi, un rapport  $\alpha$ -/ $\beta$ -endosulfan plus élevé indique la présence d'une signature ancienne ou l'influence de transport atmosphérique à longue distance, tandis qu'un rapport plus proche du mélange technique de départ (environ 2,3) suggère l'utilisation récente d'endosulfan technique (Pozo et al., 2011). Comme cela est montré dans le tableau 4.11, les rapports  $\alpha$ -/ $\beta$ -Endosulfan se sont avérés être entre 0,59 et 3,22 ce qui suggère une combinaison d'applications fraîches (rapports faibles) et une signature ancienne (rapports élevés). Les valeurs de faibles rapports sont observées plutôt pendant l'été et l'automne tandis que les valeurs élevées sont observées plutôt pendant le printemps et l'hiver. D'après les résultats obtenus, peut-être suggéré que pendant l'été et l'automne, il existe encore une utilisation de l'endosulfan technique. Au contraire, pendant le printemps et l'hiver, les endosulfans ont été émis à partir de sources plus anciennes.

Pour la dieldrine, les concentrations variaient entre 0,08 et 0,18  $\text{ng m}^{-3}$  sauf pour le site suburbain. La présence de dieldrine dans l'atmosphère provient de la volatilisation de la dieldrine appliquée au sol et aussi de l'utilisation d'aldrine, qui peut être convertie en dieldrine dans l'environnement. La dieldrine a été détectée dans 66 à 88% des échantillons sur tous les sites. Leurs concentrations obtenues étaient supérieures aux concentrations globales dans l'air (environ 0,05  $\text{ng m}^{-3}$ ), mais elles étaient comparables avec celles trouvées par Scheyer et al (2005) qui les ont étudiées dans la ville de Strasbourg (0,05-0,29  $\text{ng m}^{-3}$ ) (Scheyer et al., 2005) et celle trouvées à Paris (0,15-0,25  $\text{ng m}^{-3}$ ) (Pozo et al., 2009). L'aldrine a été retrouvée à des teneurs beaucoup plus faibles que la dieldrine (0,001-

0,080 ng m<sup>-3</sup>) avec la une fréquence de détection < 30 %, ce qui laisse supposer que les DRINEs sont à plus de 80% de la dieldrine.

Tableau 4.11 : Moyenne, minimum et maximum de concentration annuelle d'OCPs en ng m<sup>-3</sup> et DF (1)

OCPs	BOT				Evide				CRO			
	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)
α-HCH	0,20	0,103	0,34	13	0,20	0,027	0,44	37	0,09	0,023	0,21	17
γ-HCH	0,10	0,004	1,96	100	0,02	0,004	0,07	95	0,11	0,004	0,71	79
β-HCH	0,18	0,013	0,53	35	0,09	0,002	0,19	16	0,08	0,002	0,19	38
δ-HCH	0,04	0,008	0,13	30	0,05	0,003	0,10	32	0,08	0,004	0,16	33
Heptachlore	0,12	0,005	0,59	48	0,06	0,060	0,06	5	0,15	0,026	0,55	75
Heptachlore epoxyde A	0,10	0,008	0,48	57	0,04	0,002	0,17	68	0,12	0,003	0,55	42
Heptachlore epoxyde B	0,09	0,005	0,86	91	0,03	0,004	0,11	95	0,07	0,004	0,26	92
Transchlordan	0,12	0,002	0,55	91	0,06	0,002	0,27	89	0,11	0,001	0,90	96
Cischlordan	0,08	0,012	0,33	30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	16	0,09	0,025	0,15	8
α-endosulfan	0,15	0,014	0,86	74	0,04	0,010	0,14	84	0,11	0,016	0,50	88
β-endosulfan	0,19	0,004	1,35	91	0,09	0,006	0,28	74	0,06	0,004	0,39	91
o,p'-DDE	0,06	0,002	0,30	65	0,03	0,003	0,12	89	0,13	0,002	0,81	63
p,p'-DDE	0,25	0,040	0,68	22	0,08	0,020	0,20	32	0,09	0,037	0,18	17
o,p'-DDD	0,07	0,004	0,23	65	0,08	0,002	0,22	63	0,08	0,002	0,28	58
o,p'-DDT	0,13	0,002	0,69	65	0,06	0,003	0,21	79	0,08	0,002	0,28	58
p,p'-DDD	0,24	0,003	0,67	70	0,15	0,001	0,64	84	0,13	0,001	0,51	50
p,p'-DDT	0,23	0,001	1,82	83	0,13	0,001	0,40	89	0,11	0,001	0,46	71
Aldrine	0,08	0,002	0,24	26	0,001	0,001	0,00	21	0,07	0,015	0,13	29
Dieldrine	0,18	0,002	0,57	65	0,07	0,017	0,18	58	0,16	0,005	0,61	46
Hexachlorobenzene	0,12	0,007	0,68	70	0,01	0,001	0,04	68	0,07	0,007	0,17	71
Metoxychlore	0,17	0,014	0,49	96	0,11	0,017	0,36	89	0,20	0,010	0,69	92
Σ <sub>21</sub> OCPs	2,91				1,40				2,21			

Continue : Moyenne, minimum et maximum de concentration annuelle d'OCPs en ng m<sup>-3</sup> et DF (2)

OCPs	ECK				SOU				WAN			
	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)
α-HCH	0,09	0,004	0,25	13	0,17	0,047	0,39	14	0,44	0,045	0,83	14
γ-HCH	0,02	0,006	0,17	71	0,03	0,006	0,13	91	0,03	0,004	0,12	79
β-HCH	0,10	0,047	0,16	8	0,08	0,005	0,28	68	0,36	0,015	1,26	50
δ-HCH	0,08	0,004	0,15	21	0,06	0,045	0,08	14	0,02	0,001	0,06	29
Heptachlore	0,05	0,004	0,11	21	0,09	0,002	0,20	32	0,05	0,011	0,12	36
Heptachlore epoxyde A	0,15	0,002	0,54	79	0,08	0,003	0,48	59	0,11	0,001	0,37	43
Heptachlore epoxyde B	0,08	0,004	0,59	79	0,06	0,014	0,28	86	0,09	0,010	0,43	93
Transchlordan	0,07	0,003	0,43	96	0,09	0,002	0,54	86	0,11	0,004	0,70	93
Cischlordan	0,08	0,023	0,12	13	0,06	0,059	0,06	5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	21
α-endosulfan	0,08	0,017	0,32	58	0,05	0,018	0,22	77	0,05	0,015	0,27	86
β-endosulfan	0,07	0,009	0,31	71	0,10	0,006	0,61	77	0,06	0,009	0,16	57
o,p'-DDE	0,12	0,002	0,51	83	0,07	0,004	0,27	50	0,03	0,005	0,10	79
p,p'-DDE	0,14	0,006	0,28	42	0,08	0,004	0,21	41	0,16	0,007	0,31	71
o,p'-DDD	0,13	0,003	0,52	79	0,04	0,007	0,08	45	0,05	0,002	0,17	79
o,p'-DDT	0,13	0,005	0,49	79	0,04	0,000	0,12	77	0,06	0,001	0,31	86
p,p'-DDD	0,11	0,001	0,48	71	0,07	0,005	0,20	68	0,18	0,001	1,39	64
p,p'-DDT	0,11	0,016	0,36	58	0,10	0,014	0,24	59	0,12	0,011	0,47	86
Aldrine	0,07	0,026	0,10	17	0,02	0,024	0,02	9	0,003	0,003	0,00	28
Dieldrine	0,12	0,002	0,26	33	0,09	0,002	0,60	45	0,09	0,005	0,42	86
Hexachlorobenzene	0,11	0,005	0,41	88	0,04	0,009	0,14	77	0,07	0,003	0,18	79
Metoxychlore	0,11	0,016	0,39	75	0,13	0,015	0,93	86	0,18	0,020	0,53	86
Σ <sub>21</sub> OCPs	2,03				1,55				2,26			

Moy = concentration moyenne annuelle, min = concentration minimum quantifiée, max = concentration maximum, DF = fréquence de détection.

Tableau 4.12. : Valeurs de rapport DDT/(DDE+DDT), de rapport  $\alpha/\gamma$ -HCH et de rapport  $\alpha/\beta$  -endosulfan

Rapports	Saisons	BOT	Epide	CRO	ECK	SOU	WAN
DDT/(DDD+DDE)	Printemps	1,37		0,50	0,47	1,80	2,05
	Eté	0,27	0,77	0,43	0,73	0,88	0,71
	Automne	1,18	0,48	0,49	0,50	0,23	0,65
	Hiver	0,57	1,47	0,73	0,55		1,21
$\alpha/\gamma$ -HCH <sup>a</sup>		3,41	5,12	1,97	4,00	3,42	3,09
$\alpha/\beta$ -endosulfan	Printemps	2,80	1,70	3,14	1,15	3,71	2,85
	Eté	1,05	1,31	2,81	2,25	2,65	0,59
	Automne	1,69	1,85	2,27	1,36	1,09	1,90
	Hiver	1,44	2,99	2,74	1,56	1,66	3,22

**Profils de la tendance saisonnière des concentrations en OCPs :** La figure 4.8 (haut) illustre les concentrations moyennes saisonnières de  $\Sigma_{21}$ OCPs en fonction des saisons telle que le printemps (5/03/2019-28/05/2019), l'été (28/05/19-24/09/19), l'automne (24/09/19-17/12/19) et l'hiver (17/12/19 -3/03/2020) pour les différents sites étudiés. Il est possible de constater que les profils observés à BOT et WAN sont similaires avec automne > été et hiver > printemps. Le site SOU ressemble à BOT et WAN avec des niveaux plus élevés en automne mais les trois autres saisons montrent des niveaux équivalents. Pour Epide et CRO, la saison la plus polluée est l'hiver. Le site ECK présente une tendance été > l'automne > l'hiver  $\approx$  au printemps. Au vu des profils de concentrations entre 2018 et 2019, ils semblent avoir une même tendance de concentration quelle que soit l'année et pour le site BOT, les niveaux de concentration sont toujours les mêmes que ce soit en 2018 et 2019 avec automne > été > hiver. Néanmoins, les concentrations des OCPs ont tendance à diminuer entre 2018 et 2019. Cette observation peut probablement indiquer que les sources d'émission des OCPs sur ce site sont souvent la même et que la baisse entre 2018 et 2019 peut provenir de conditions environnementales différentes entre ces deux années. Par exemple à BOT et ECK, les niveaux de concentrations en OCPs entre l'été et l'automne semblent constants mais une baisse d'environ 50 % est observée en hiver entre les deux années. Par contre sur le site CRO, la baisse des concentrations en 2019 est observée pour l'ensemble des saisons. Sur le site Epide, en 2018, les OCPs en été sont supérieurs à l'automne, puis très faibles en hiver. C'est par contre le contraire en 2019 avec des concentrations en OCPs plus élevées en hiver > automne et en été très faibles.

Les DDTs sont les plus importants des OCPs sur tous les sites sauf pour le site de CRO. La figure 4.9 montre les répartitions de chaque DDT en fonction des saisons. Comme pour le profil des concentrations totales, les DDTs sont plus élevés en automne pour les 6 DDTs détectés sauf sur le site de ECK (été > hiver) et Epide (hiver est la plus grande quantité) et ils ont été détectés en faibles quantités pour toutes les saisons sur le site de CRO. Parmi les DDTs, le p,p'-DDT et p,p'-DDD dominant sur tous les sites sauf à SOU (p,p'-DDT + p,p'-DDD > 50% d'abondances relatives de DDTs), avec des variations différentes de répartition pour chaque saison. Au printemps, il a été détecté les DDT et les DDD avec les DDTs prédominants (o,p et p,p'-DDT) avec des rapports de DDT/(DDD+DDE) > à 1 sur le site BOT et WAN confirmant l'origine récente de DDT technique. En été et en automne, la fraction de p,p'-DDT a baissé et il y a une augmentation de leurs métabolites (DDD +DDE), avec l'augmentation de la température. Il y a eu une dégradation du p,p'-DDT ou la source d'émission durant cette période est du DDT ancien ou d'origine secondaire (dégradation microbienne ou transfert par le sol ou l'eau contaminé). A CRO et ECK, il y a présence des métabolites (DDD+DDE) pour toutes les saisons (les ratios <1), ceci semblant indiquer un DDT ancien sur ces sites.

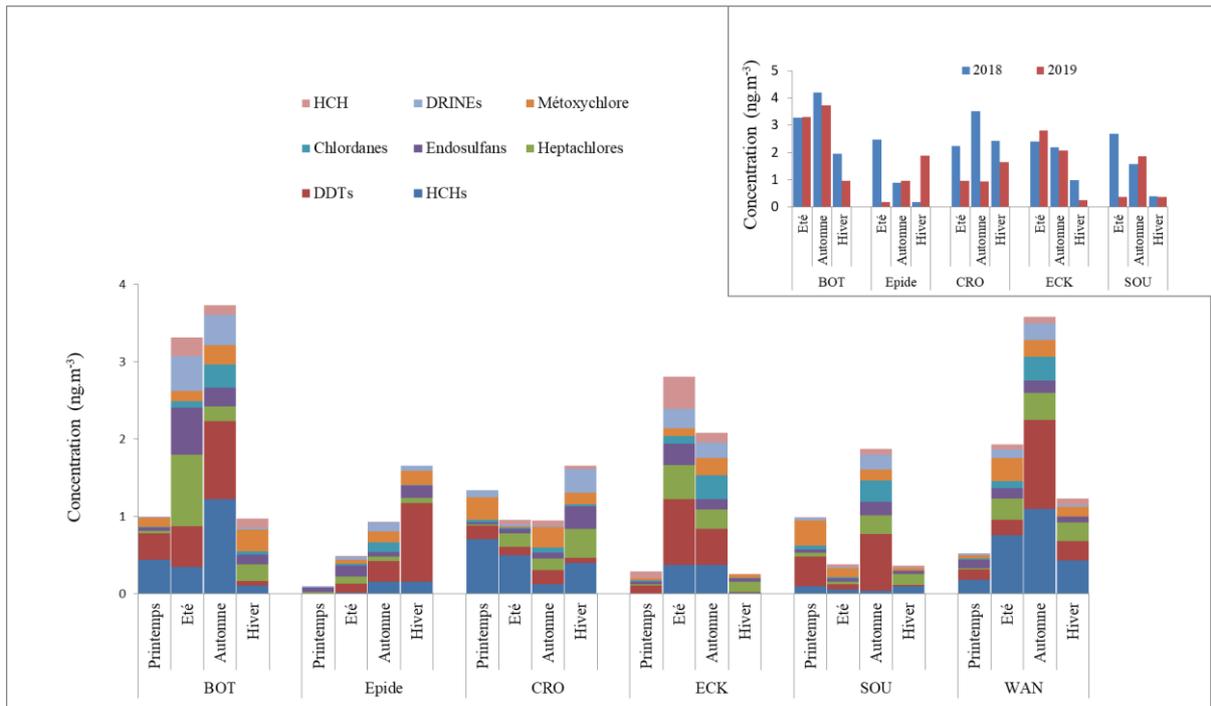


Figure 4.8: Profils des concentrations moyennes saisonnières en 2019 des OCPs (haut à gauche), et comparaison des concentrations saisonnières pendant l'année 2018 et 2019 (encadré en haut à droite)

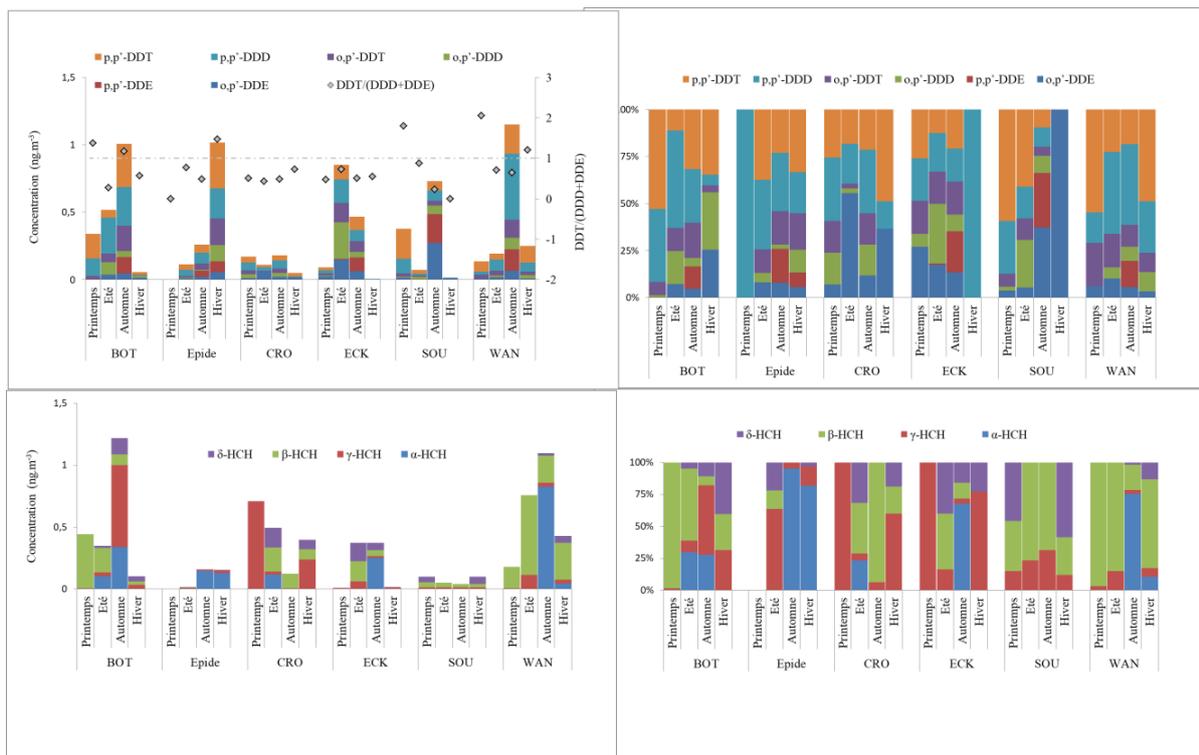


Figure 4.9 : Profils de concentrations saisonnières de DDTs (en haut) et de HCHs (en bas)

Pour les HCHs, leurs profils sont différents entre les saisons et les sites. Au niveau du site BOT, le β-HCH et le γ-HCH sont prédominants, et en été et en automne. Ils représentent 25 % des HCHs totaux. Plus particulièrement le γ-HCH représente 50% de cette fraction, ce qui indique la combinaison d'une source locale avec du lindane pur et une source provenant du transport à long distance. Tandis que pour le site WAN, la fraction β-HCH est prédominante sauf en automne où l'α-

HCH représente 75% des HCHs. Donc, au niveau du site WAN, l'émission de HCH proviendrait principalement de HCH technique. Pour le site SOU, aucun  $\alpha$ -HCH n'a été détecté et la fraction majeure est le  $\beta$ -HCH avec entre 7 et 25% de  $\gamma$ -HCH durant les 4 saisons, ce qui montre que la source possible peut être secondaire. Pour CRO, le  $\gamma$ -HCH et le  $\beta$ -HCH sont prédominants, la source est donc probablement de la ré-émission de HCH ancien. Pour les sites Epide et ECK, une fraction importante de  $\alpha$ -HCH peut être détectée en automne et en hiver. Ainsi, la source d'émission est similaire à ce qui a été observé pour le site WAN.

## 2.2. Pesticides

### 2.2.1. Analyse des pesticides dans l'air

Dans le cas des pesticides, un regroupement en fonction du nuisible ciblé (insecticides, herbicides, fongicides) a été effectué. Sur 104 pesticides qui peuvent être quantifiés par la méthode analytique qui a été développée, le nombre de pesticides retrouvés dans l'air ambiant à Strasbourg et aux alentours varient entre 76 et 93 molécules (figure 4.10). Par rapport aux 5 sites (BOT, Epide, CRO, ECK et SOU) qui ont été échantillonnés pendant la même période (entre le 19 juin 2018 et le 3 mars 2020), les nombre de pesticides retrouvés dans les zones urbaines sont plutôt constants : 93 sur les sites de CRO et de BOT et 86 sur le site Epide. Pour les deux sites suburbains, le nombre de molécules détectées est inférieur aux sites urbains (82 à ECK et 77 à SOU). Le seul site rural (76 à WAN) montre un nombre de pesticides détectés proche du site SOU mais la période de prélèvement sur ce site était plus courte de 7 mois. Ceci peut expliquer que le nombre de molécules détectées en zone rurale soit plus faible qu'en zone urbaine.

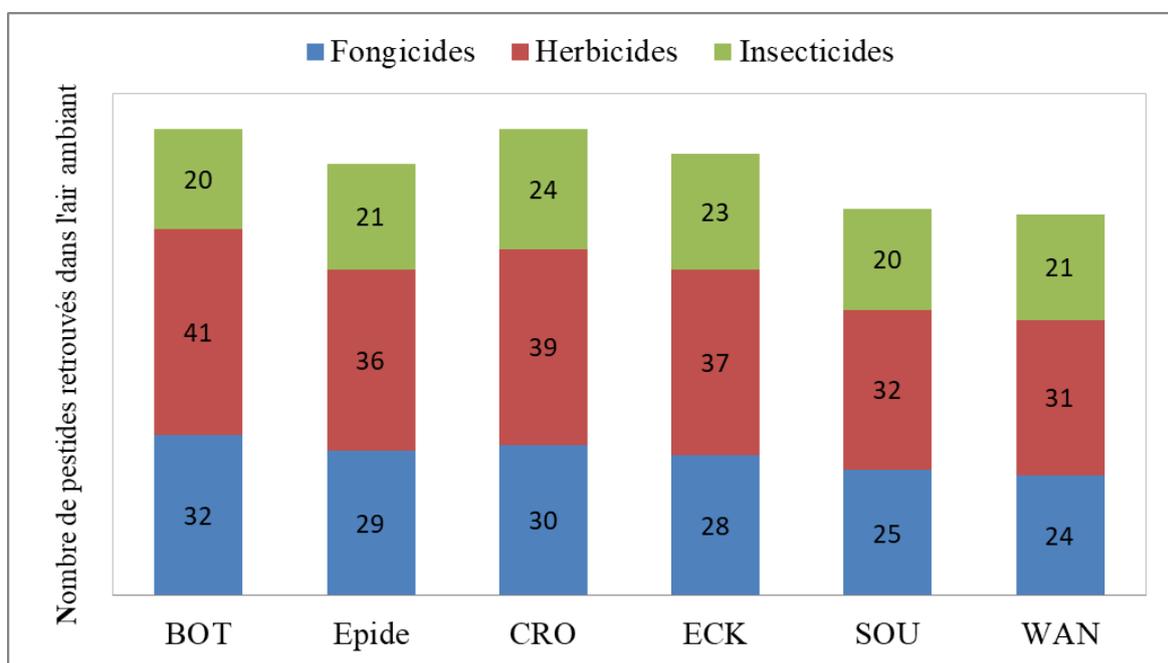


Figure 4.10 : Nombre de pesticides retrouvés dans l'air ambiant à Strasbourg et aux alentours

**Pour les fongicides** : les concentrations moyennes, minimums et maximums sont présentées dans le tableau 4.13. Les fongicides inclus dans ce tableau ont été détectés au moins une fois dans les échantillons totaux. Les concentrations moyennes annuelles de la  $\Sigma$ fongicides sont comprises entre 2,54 et 4,89 ng m<sup>-3</sup> avec le minimum à WAN et le maximum à BOT. Les concentrations mesurées sont donc plus élevées dans les zones urbaines : BOT (4,89 ng m<sup>-3</sup>) et CRO (4,58 ng m<sup>-3</sup>) que dans les zones suburbaine SOU (3,26 ng m<sup>-3</sup>) et rurale WAN (2,54 ng m<sup>-3</sup>). Néanmoins, le site suburbain ECK (4,26 ng m<sup>-3</sup>) présente une valeur moyenne proche de celle des sites BOT et CRO, et plus importante que pour le site SOU. Etant donné que les principales utilisations de ces fongicides sont dans l'agriculture et que certains sites étudiés sont situés à proximité de zones de cultures (ECK et SOU), on pouvait s'attendre à des niveaux relativement élevés de ces fongicides sur les sites suburbains et rural par rapport aux sites urbains. Au lieu de cela, le contraire est observé et cette tendance est en accord avec les observations de Wang et al. (2018) qui ont surveillé les pesticides dans la région des grands lacs (Wang et al., 2018). Néanmoins, même si, la concentration moyenne annuelle sur une période de prélèvement a été plus faible sur le site de WAN (le 22/01/2019 au 03/03/2020), les concentrations sur les sites urbains restent toujours supérieures à celles du site rural.

Tableau 4.13 : Moyenne, minimum et maximum des concentrations en fongicides en ng m<sup>-3</sup> et DF (1)

Fongicides	BOT				Evide				CRO			
	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)
Azoxystrobine	<LOQ	-	-	15	1,17	0,093	2,2	10	-	-	-	-
Boscalid	0,17	0,081	0,3	31	0,27	0,268	0,3	10	0,21	0,212	0,21	8
Bupirimate	0,92	0,156	1,9	19	0,49	0,274	0,8	14	1,54	0,195	4,71	31
Carbendazime	1,21	0,030	4,2	77	0,45	0,020	1,3	38	0,69	0,002	4,10	69
Chlorothalonil	<LOQ	<LOQ	<LOQ	12	0,56	0,560	0,6	5	-	-	-	-
Cyproconazole	0,72	0,723	0,7	4	-	-	-	-	0,88	0,876	0,88	4
Cyprodinil	0,53	0,333	0,7	15	0,77	0,076	2,5	33	1,00	0,374	1,61	15
Difénoconazole	-	-	-	-	-	-	-	-	0,93	0,930	0,93	12
Dimetomorph	-	-	-	-	-	-	-	-	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4
Dimoxystrobin	0,34	0,105	1,0	38	0,22	0,083	0,5	19	0,21	0,064	0,21	35
Epoxyconazole	0,04	0,001	0,1	69	0,02	0,001	0,1	62	0,06	0,007	0,18	50
Etridiazole	0,31	0,012	0,8	12	0,04	0,021	0,1	10	0,02	0,015	0,02	8
Fénarimol	0,16	0,022	0,5	42	0,06	0,019	0,1	19	0,16	0,054	0,59	27
Fenpropidine	0,50	0,016	2,4	35	0,22	0,191	0,2	10	0,64	0,163	1,55	15
Fenpropimorph	<LOQ	<LOQ	<LOQ	19	0,05	0,047	0,0	5	0,29	0,036	0,60	19
Fluazinam	-	-	-	-	1,05	1,050	1,0	5	-	-	-	-
Fludioxonil	1,44	0,155	7,1	50	0,64	0,130	1,8	38	1,40	0,090	4,27	46
Flusilazole	0,41	0,104	0,9	42	0,46	0,162	0,6	19	0,27	0,157	0,46	27
Iprovalicarbe	0,48	0,150	0,8	8	1,51	0,437	2,4	14	1,86	0,025	3,70	8
Krésoxim-méthyl	0,14	0,004	0,4	31	0,66	0,029	1,4	14	0,10	0,011	0,36	27
Métalaxyl-M	1,00	0,017	5,6	96	0,69	0,005	3,8	81	0,69	0,004	3,51	92
Myclobutanil	0,24	0,182	0,3	12	0,46	0,456	0,5	5	0,17	0,172	0,17	8
Penconazole	0,08	0,007	0,3	81	0,05	0,002	0,1	48	0,28	0,051	0,61	46
Procymidone	0,35	0,144	0,7	15	-	-	-	-	-	-	-	-
Propiconazole	0,04	0,001	0,2	85	0,02	0,001	0,1	52	0,04	0,001	0,15	46
Prothioconazole	0,28	0,007	1,3	31	-	-	-	-	2,01	0,003	9,67	19
Pyracllostrobine	0,65	0,001	4,9	85	0,75	0,005	7,7	71	0,71	0,001	2,13	50
Pyriméthanol	0,77	0,179	2,5	15	-	-	-	-	0,34	0,188	0,50	8
Quinoxifén	0,63	0,022	1,9	46	0,44	0,030	1,1	29	0,58	0,160	1,10	31
Spiroxamine	0,25	0,186	0,3	15	0,33	0,333	0,3	5	1,77	1,769	1,77	4
Tebuconazole	0,08	0,001	0,4	92	0,06	0,004	0,4	52	0,06	0,001	0,19	42
Tétraconazole	0,35	0,160	0,8	15	-	-	-	-	-	-	-	-
Tolyfluanide	0,47	0,196	1,1	58	0,79	0,213	1,4	43	0,23	0,097	0,41	31
Trifloxystrobine	0,47	0,024	2,0	38	0,15	0,044	0,4	33	0,24	0,089	0,62	23
Zoxamide	0,43	0,014	1,7	58	0,14	0,025	0,5	43	0,26	0,175	0,35	15
<b>Moyenne annuelle</b>	4,89				3,24				4,58			

Continue : Moyenne, minimum et maximum des concentrations en fongicides en ng m<sup>-3</sup> et DF (2)

Fongicides	ECK				SOU				WAN			
	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)
Azoxystrobine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Boscalid	0,16	0,077	0,34	23	0,30	0,078	0,53	17	-	-	-	-
Bupirimate	1,12	0,688	1,56	8	0,31	0,191	0,44	17	-	-	-	-
Carbendazime	0,67	0,004	2,94	38	1,10	0,016	4,09	50	0,48	0,125	1,46	36
Chlorothalonil	1,38	0,203	2,01	8	-	-	-	-	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Cyproconazole	0,97	0,968	0,97	4	-	-	-	-	-	-	-	-
Cyprodinil	0,76	0,198	1,22	35	0,50	0,333	0,61	29	0,46	0,236	0,96	29
Difénoconazole	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dimetomorph	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dimoxystrobin	0,22	0,130	0,42	27	0,12	0,075	0,18	25	0,10	0,070	0,12	21
Epoxyconazole	0,11	0,001	1,12	54	0,06	0,001	0,28	42	0,01	0,001	0,03	50
Etridiazole	0,04	0,042	0,04	4	0,02	0,018	0,02	4	-	-	-	-
Fénarimol	0,15	0,021	0,44	23	0,05	0,023	0,07	25	0,32	0,066	0,57	14
Fenpropidine	1,15	0,624	1,68	8	0,57	0,094	1,50	21	-	-	-	-
Fenpropimorph	0,06	0,062	0,06	4	-	-	-	-	0,15	0,039	0,28	29
Fluazinam	-	-	-	-	-	-	-	-	1,30	0,243	2,35	14
Fludioxonil	1,06	0,153	2,81	31	0,73	0,125	3,53	29	0,28	0,145	0,55	43
Flusilazole	0,40	0,160	0,92	31	0,27	0,156	0,40	38	0,23	0,150	0,33	29
Iprovolicarbe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Krésoxim-méthyl	0,08	0,005	0,20	23	0,03	0,008	0,05	13	0,02	0,006	0,03	29
Métalaxyl-M	0,70	0,008	4,50	100	0,53	0,004	2,52	79	0,53	0,008	2,14	79
Myclobutanil	1,37	0,297	2,91	12	-	-	-	-	0,16	0,162	0,16	7
Penconazole	0,31	0,031	1,07	35	0,12	0,009	0,30	33	0,40	0,001	1,11	57
Procymidone	0,65	0,396	1,27	23	1,32	0,796	1,96	13	0,64	0,637	0,65	14
Propiconazole	0,08	0,001	0,62	42	0,03	0,001	0,19	46	0,01	0,001	0,03	43
Prothioconazole	0,22	0,117	0,52	19	-	-	-	-	0,18	0,152	0,21	21
Pyraclostrobin	0,17	0,002	1,49	65	0,13	0,009	0,48	33	0,04	0,001	0,17	43
Pyriméthanal	1,57	1,103	2,03	8	2,07	0,923	3,21	8	-	-	-	-
Quinoxifén	-	-	-	-	0,87	0,163	1,85	17	0,26	0,011	0,65	21
Spiroxamine	-	-	-	-	0,98	0,126	1,84	8	-	-	-	-
Tebuconazole	0,14	0,001	1,41	58	0,09	0,001	0,41	42	0,02	0,002	0,07	43
Tétraconazole	2,24	1,123	3,35	8	0,61	0,542	0,74	21	-	-	-	-
Tolyfluamide	0,61	0,175	1,60	58	0,54	0,249	1,07	67	0,39	0,187	0,80	71
Trifloxystrobine	0,34	0,069	0,62	15	0,11	0,031	0,25	13	1,08	0,006	2,15	14
Zoxamide	0,15	0,001	0,81	58	0,24	0,011	0,82	21	0,22	0,036	0,68	43
<b>Moyenne annuelle</b>	<b>4,26</b>				<b>3,26</b>				<b>2,54</b>			

Moy = concentration moyenne annuelle, min = concentration minimum quantifiée, max = concentration maximum, DF = fréquence de détection.

La fréquence de détection (DF) pour chaque molécule de fongicides détectées est présentée dans la figure 4.11. De la carbendazime jusqu'au prothioconazole qui sont analysés par HPLC-MS/MS avec des LOQ très faibles (entre 0,01 et 0,84 pg m<sup>-3</sup>), on observe une fréquence de détection plus importante que ceux analysés en GC-MS/MS (0,001-0,575 ng m<sup>-3</sup> ou 1-575 pg m<sup>-3</sup>). Ils sont également détectés sur l'ensemble des sites à l'exception du prothioconazole (DF= 19-31%) qui n'a pas été retrouvé sur les sites Epide et SOU, les DF des autres composés analysés en HPLC varient entre 33 et 100%, en particulier à BOT, où la DF est supérieure à 69%. Les fongicides analysés en GC voient leurs fréquences de détection varier entre 4 et 71%. Pour deux fongicides interdits d'utilisation en France : le myclobutanil et le procymidone analysés par GC-MS/MS avec des LOQ assez faible (0,086 et 0,15 ng m<sup>-3</sup>, respectivement), le myclobutanil a été retrouvé à moins de 12% de DF sur 5 sites sauf à SOU avec des concentrations moyennes entre 0,16 et 1,37 ng m<sup>-3</sup>, tandis que la procymidone, ses DF sont inférieures de 23% sur les sites sauf à Epide et CRO (aucun détection), avec des concentrations moyennes entre 0,35 et 1,32 ng m<sup>-3</sup>.

Les niveaux de concentration dans l'air pour chaque fongicides sont l'ordre du ng m<sup>-3</sup>, et les résultats obtenus sont dans la même gamme de concentration que celle trouvées dans des travaux antérieurs qui ont mesurés les concentration en pesticides dans l'air à Strasbourg en utilisant la résine XAD-2 (Lévy et al., 2018; Schummer et al., 2010b). Parmi les composés retrouvés dans l'air, certains composés sont détectés dans plus de 25% des cas et le nombre de composés avec des DF > à

25 % par rapport au nombre de composés retrouvés dans l'air de chacun des sites de mesure varient de 40 à 59 %. Les sites BOT (59 % de composés) et WAN (58% de composés) sont les deux sites qui ont le plus de nombre des fongicide détectés, tandis que les autres sites ont des DF entre 40 et 48%. La figure 4.13 illustre la distribution des concentrations moyennes annuelles relevées sur les six sites de prélèvement. Cette distribution est faite suivant trois classes de concentrations par rapport aux composés avec une DF >25%, à savoir des concentrations qualifiées de faibles (inférieures ou égales à  $0,5 \text{ ng m}^{-3}$ , moyennes (de  $0,5 \text{ ng m}^{-3}$  à  $1 \text{ ng m}^{-3}$ ) et élevées (supérieures à  $1 \text{ ng m}^{-3}$ ). Cependant, ces classes et les qualifications associées ne possèdent pas de signification sanitaire, car il n'existe pas de norme relative aux concentrations aux pesticides dans l'air ambiant. Elles sont définies de manière relative à partir des données obtenues lors de la campagne de mesure. Les qualifications permettent de mieux positionner les classes les unes par rapport aux autres. L'utilisation de cette distribution permet de comparer les concentrations relevées simultanément sur les six sites de mesures (BOT, Epide, CRO, ECK, SOU et WAN).

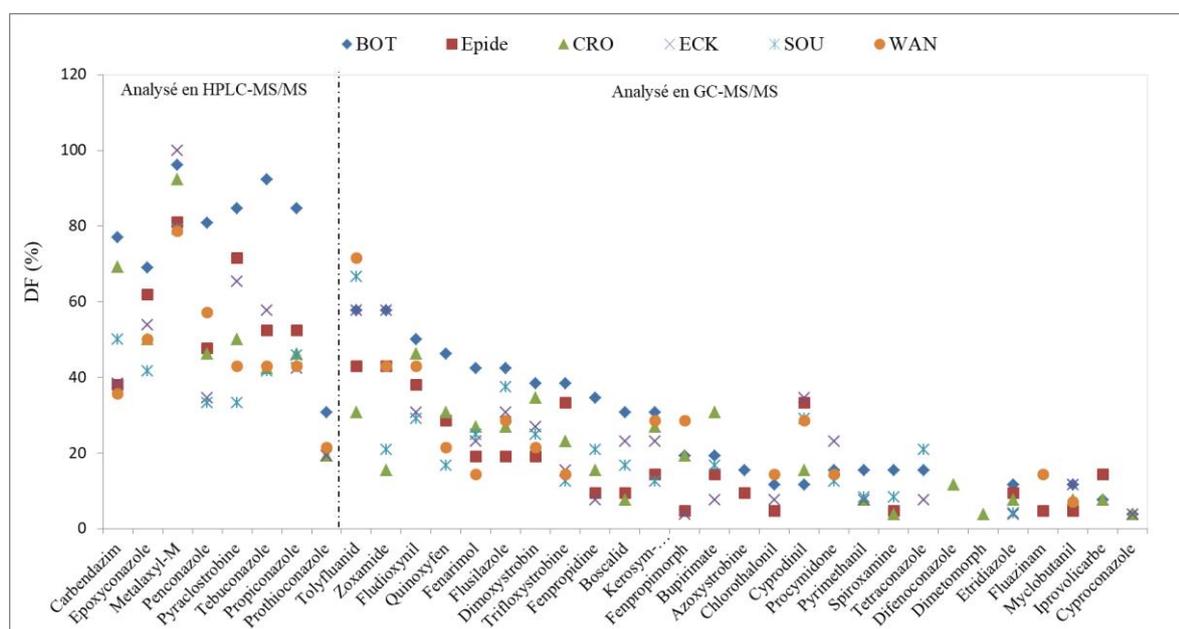


Figure 4.11: Fréquence de détection en fonction de chaque composé sur tous les sites étudiés

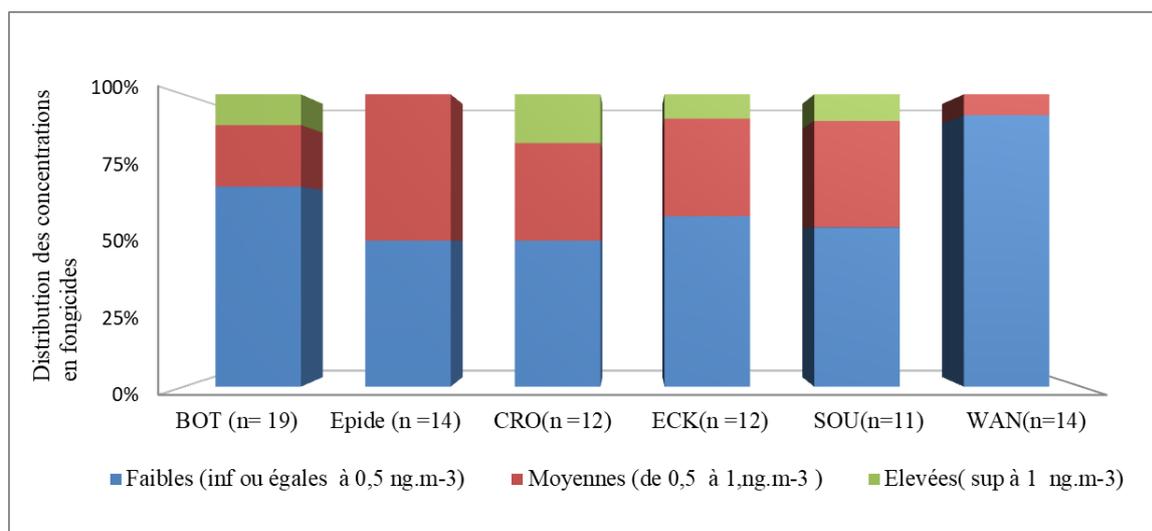


Figure 4.12. Distribution des concentrations en fongicides suivant trois classes de concentration pour chacun des sites de mesures (n = nombre de composés avec une DF>25%)

Il apparaît que la distribution des concentrations diffère pour chaque site. Sur le site de CRO elle s'approche plus de celle observée sur les sites suburbains ECK et SOU que celles observées sur les sites urbains BOT et Epide. Les concentrations observées à WAN sont généralement plus faibles que celles observées sur les autres sites.

A l'Epide, ses niveaux des concentrations sont relativement plus faibles que ceux de BOT et CRO. Il ne présente pas de composés dans la classe élevée ( $> 1 \text{ ng m}^{-3}$ ). Les 14 composés avec une  $DF > 25\%$  à Epide, sont également qualifiés dans la classe faibles et la classe moyenne. Enfin, la distribution de niveaux des concentrations de classe élevées représentent une proportion semblable sur les quatre sites sauf à Epide et à WAN. En effet, les composés qualifiés dans la classe élevée sur chacun des sites sont aussi identiques, telle que la carbendazime est élevée à BOT ( $1,21 \text{ ng m}^{-3}$ ) et SOU ( $1,11 \text{ ng m}^{-3}$ ), le fludioxonil est plus présent à BOT ( $1,44 \text{ ng m}^{-3}$ ), CRO ( $1,40 \text{ ng m}^{-3}$ ) et ECK ( $1,06 \text{ ng m}^{-3}$ ).

**Pour les herbicides :** Les concentrations moyennes annuelles de la  $\Sigma$ herbicides varient entre  $3,06$  et  $6,00 \text{ ng m}^{-3}$ . La distribution des concentrations des herbicides est similaire à ce qui est observé pour les fongicides. Pour les sites urbains BOT et CRO, les concentrations annuelles sont relativement proches à  $5,65$  et  $6,00 \text{ ng m}^{-3}$  respectivement et elles sont plus importantes que pour les autres sites. Pour Epide et ECK, les concentrations annuelles sont aussi également très proches entre  $3,95$  et  $3,98 \text{ ng m}^{-3}$ . Les sites de plus faibles concentrations annuelles sont le site SOU ( $3,38 \text{ ng m}^{-3}$ ) et WAN ( $3,06 \text{ ng m}^{-3}$ ). Les résultats obtenus suivent la même tendance que pour les fongicides avec des concentrations moyennes annuelles sur les sites urbains (BOT et CRO) plus importante que pour certains sites suburbains et ruraux.

Le tableau 4.13 montre les gammes de concentrations (moyenne/minimum/maximum et la fréquence de détection) pour chaque herbicide. Parmi les 43 herbicides recherchés, le nombre d'herbicides détectés au moins une fois sur des sites est : 41 à BOT, 36 à Epide, 39 à CRO, 37 à ECK, 32 à SOU et 31 à WAN. Les fréquences de détection sont groupées en 4 classes : les composés avec une  $DF$  inférieure à  $25\%$ , les composés avec une  $DF$  supérieure ou égale à  $25\%$ , les composés avec une  $DF$  supérieure à  $50\%$  et enfin les composés avec une  $DF$  supérieure à  $69\%$ . La figure 4.13 (gauche) présente la distribution des 4 classes de composés définie par leur fréquence de détection. Pour les composés avec la  $DF > 69\%$ , il existe deux composés présents sur tous les sites tel que le pendiméthaline ( $DF$  79-93 sauf le site SOU 67%) et le diflufenican ( $DF=90-100\%$ ). Le pendiméthaline est un herbicide utilisable sur une très grande variété de cultures. Sa concentration varie considérablement entre les sites urbains et les sites rural/suburbain. Les concentrations en pendiméthaline varient entre  $0,14$  et  $0,33 \text{ ng m}^{-3}$  pour les sites urbains par rapport aux sites rural/suburbains ou les concentrations variaient entre  $0,04$  et  $0,08 \text{ ng m}^{-3}$ . Le diflufenican est aussi un herbicide largement utilisé en zone agricole et non agricole. Sa concentration varie entre  $0,29$  et  $0,52 \text{ ng m}^{-3}$  sur les sites urbains et suburbains, tandis que sur le site rural (WAN), sa concentration n'est que de  $0,01 \text{ ng m}^{-3}$ .

Pour les classes de  $DF > 50$  et de  $DF > 25$ , les herbicides prédominent près de  $50\%$  de la totalité des composés détectés sur les sites BOT, SOU et WAN, tandis que pour les sites Epide et CRO, les herbicides détectés représentent environ  $60\%$  de la classe de  $DF$  inférieures ou égale à  $25\%$ . La figure 4.14 (à droite) présente la distribution des concentrations en herbicides ayant une  $DF$  allant de  $25\%$  à  $100\%$  et regroupés en trois classes comme pour les fongicides. On observe que  $62$  à  $83\%$  des herbicides ( $DF > 25\%$ ) présentent la concentration dans la classe des faibles concentrations. La classe de distribution des concentrations moyennes (de  $0,5$  à  $1 \text{ ng m}^{-3}$ ) représente entre  $4$  et  $24\%$  des

composés, avec le nombre minimal pour le site d'ECK (un seul herbicide, le diflufenzuron à 0,54 ng m<sup>-3</sup>). La classe de distribution des concentrations élevées, varie entre 8 et 18% des herbicides tels que le 2,4-MCPA dont les concentrations varient entre 1,20 et 1,56 ng m<sup>-3</sup> sauf sur le site ECK (0,81 ng m<sup>-3</sup>), le diclophop-méthyl entre 1,11 et 1,40 ng m<sup>-3</sup> pour les sites BOT, Epide et ECK, mais sur les autres sites, il se situe dans la classe des concentrations moyennes.

Tableau 4.14 : Moyenne, minimum et maximum des concentrations en herbicides en ng m<sup>-3</sup> et DF (1)

Herbicides	BOT				Epide				CRO			
	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)
2,4-MCPA	1,42	0,033	5,54	53	1,50	1,500	1,50	5	1,56	0,375	3,73	38
Acétochlore	0,25	0,016	0,73	27	0,18	0,019	0,33	33	0,90	0,903	0,90	4
Aclonifen	0,81	0,374	1,36	31	0,47	0,263	0,69	14	-	-	-	-
Alachlore	0,04	0,012	0,08	38	0,09	0,028	0,12	19	0,59	0,178	1,69	23
Benoxacore	0,01	0,008	0,01	4	0,05	0,049	0,06	10	0,31	0,172	0,41	12
Bifenox	2,74	2,446	3,04	8	2,77	0,556	6,50	24	3,41	3,222	3,78	15
Bromoxynil octanoate	1,54	0,316	2,16	19	1,96	0,659	2,74	14	0,60	0,600	0,60	8
Carbetamide	0,07	0,011	0,19	23	0,03	0,008	0,07	19	0,19	0,004	0,54	27
Chlorpropham	0,11	0,004	0,40	27	0,12	0,003	0,23	10	0,05	0,022	0,07	12
Chloridazone	0,12	0,015	0,48	42	0,08	0,044	0,20	24	0,11	0,022	0,43	58
Chlortoluron	0,04	0,004	0,09	23	0,09	0,008	0,42	33	0,09	0,003	0,60	58
Clomazone	0,19	0,046	0,42	15	0,01	0,008	0,02	10	0,21	0,119	0,29	12
Dicamba	0,20	0,853	0,47	27	0,15	0,075	0,27	29	0,56	0,119	0,91	19
Diclobenil	0,07	0,037	0,16	54	0,07	0,026	0,12	33	0,07	0,034	0,16	23
Diclophop-méthyl	1,11	0,089	6,98	54	1,34	0,070	2,94	43	0,74	0,091	2,25	42
Diflufenzuron	0,44	0,054	1,24	54	0,51	0,004	2,73	38	0,37	0,004	2,21	58
Diflufénican	0,37	0,001	5,01	96	0,47	0,001	3,60	90	0,49	0,001	7,80	96
Dimethachlore	0,60	0,209	1,09	27	0,29	0,064	0,63	33	0,40	0,046	1,14	23
Diméthénamide-P	0,50	0,039	2,72	65	0,44	0,044	1,69	57	0,67	0,124	2,25	31
Diuron	0,02	0,006	0,05	46	0,22	0,020	0,43	10	0,06	0,004	0,27	46
Ethofumesate	0,84	0,028	1,65	8	1,44	0,512	3,26	14	0,31	0,047	0,65	15
Flumioxazin	0,36	0,357	0,36	4	-	-	-	-	2,34	2,336	2,34	4
Flurochloridon	0,10	0,020	0,18	27	0,07	0,005	0,20	24	0,20	0,042	0,39	23
Fluroxypyr	0,15	0,021	0,37	31	0,07	0,006	0,12	14	0,99	0,010	5,22	23
Foramsulfuron	0,26	0,124	0,40	8	-	-	-	-	0,10	0,103	0,10	4
Isoproturon	0,00	0,001	0,01	15	0,00	0,002	0,00	10	0,19	0,000	0,82	31
Isoxaflutole	0,94	0,570	1,30	8	0,90	0,230	1,58	10	0,29	0,195	0,36	12
Isoxadifen	0,15	0,001	0,57	46	0,36	0,005	1,67	29	0,14	0,000	0,98	46
Mecrop-P	0,42	0,129	1,05	31	0,43	0,101	0,79	14	0,54	0,007	2,84	27
Metazachlore	0,44	0,138	0,98	12	-	-	-	-	0,27	0,144	0,51	15
S-Metolachlore	0,57	0,029	1,51	46	0,35	0,354	0,35	5	0,26	0,056	0,53	12
Nicosulfuron	0,42	0,158	0,72	19	-	-	-	-	2,43	0,391	4,59	23
Oxadiazone	0,10	0,002	1,13	81	0,05	0,002	0,17	48	0,13	0,034	0,33	31
Pendiméthaline	0,22	0,002	2,66	92	0,33	0,001	3,68	81	0,14	0,002	1,89	85
Picloram	0,87	0,116	2,53	27	-	-	-	-	-	-	-	-
Propyzamid	0,03	0,003	0,12	62	0,02	0,009	0,05	19	0,01	0,009	0,02	19
Prosulfocarb	0,54	0,536	0,54	4	0,08	0,075	0,08	10	0,54	0,413	0,66	12
Tébutame	0,64	0,107	3,00	31	0,77	0,015	1,58	33	0,92	0,046	4,29	31
Terbutryn	0,52	0,057	2,38	69	0,34	0,009	1,54	48	1,06	0,001	4,66	58
Trifluraline	0,42	0,012	3,69	54	0,25	0,020	0,67	48	0,51	0,021	1,05	23
Triflusaluron méthyl	0,18	0,001	1,33	54	0,08	0,001	0,63	43	0,01	0,001	0,05	69
<b>Moyenne annuelle</b>	<b>5,65</b>				<b>3,95</b>				<b>6,00</b>			

Continue : Moyenne, minimum et maximum des concentrations en herbicides en ng m<sup>-3</sup> et DF (2)

Herbicides	ECK				SOU				WAN			
	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF (%)	Moy	Min	Max	DF(%)
2,4-MCPA	0,81	0,465	1,06	12	1,20	0,455	2,08	42	1,51	0,086	3,87	29
Acétochlore	0,18	0,018	0,48	12	0,10	0,026	0,17	29	0,15	0,002	0,67	50
Aclonifen	0,65	0,283	1,30	15	0,50	0,370	0,63	8	0,36	0,290	0,44	14
Alachlore	0,26	0,009	0,98	15	0,05	0,042	0,06	8	-	-	-	-
Benoxacore	0,06	0,007	0,14	19	-	-	-	-	-	-	-	-
Bifenox	1,21	1,210	1,21	4	-	-	-	-	1,79	1,790	1,79	7
Bromoxynil octanoate	2,42	0,862	4,24	12	-	-	-	-	2,44	2,445	2,44	7
Carbetamide	0,07	0,004	0,27	58	0,09	0,010	0,64	38	0,34	0,067	0,62	14
Chlorpropham	0,15	0,016	0,38	15	0,06	0,010	0,13	13	0,13	0,102	0,16	14
Chloridazone	0,28	0,015	1,34	62	0,10	0,015	0,42	46	0,05	0,022	0,10	29
Chlortoluron	0,09	0,003	0,45	58	0,24	0,008	1,79	42	0,10	0,003	0,37	64
Clomazone	0,40	0,003	1,40	19	0,10	0,035	0,14	17	-	-	-	-
Dicamba	1,43	0,078	5,24	19	0,26	0,083	0,54	21	0,15	0,071	0,33	57
Diclobenil	0,14	0,029	0,68	42	0,11	0,039	0,32	58	0,06	0,041	0,08	29
Diclofop-methyl	1,40	0,055	6,13	34	0,12	0,066	0,22	13	0,99	0,102	3,63	29
Diflufenzuron	0,54	0,026	5,34	38	0,75	0,044	1,31	21	0,22	0,016	0,85	36
Diflufénican	0,29	0,064	0,59	100	0,52	0,001	4,35	92	0,01	0,001	0,04	93
Diméthachlore	0,36	0,195	0,63	65	1,09	0,095	2,90	29	0,24	0,127	0,31	36
Diméthénamide-P	0,40	0,038	2,43	76	0,58	0,098	1,19	70	0,05	0,014	0,12	29
Diuron	0,04	0,004	0,41	53	0,11	0,006	0,81	42	0,05	0,008	0,11	36
Ethofumesate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Flumioxazin	0,46	0,410	0,51	8	-	-	-	-	0,61	0,154	1,06	14
Flurochloridon	0,50	0,011	1,62	19	-	-	-	-	0,50	0,055	1,23	29
Fluroxypyr	0,16	0,048	0,30	46	0,31	0,097	0,70	29	0,02	0,022	0,02	7
Foramsulfuron	0,003	0,000	0,01	42	0,13	0,127	0,13	4	-	-	-	-
Isoproturon	0,03	0,000	0,18	19	0,22	0,002	1,01	21	0,47	0,003	1,94	36
Isoxaflutole	-	-	-	-	0,86	0,660	1,07	8	1,48	1,478	1,48	7
Isoxadifen	0,03	0,000	0,15	35	1,62	0,005	10,08	33	0,02	0,001	0,06	29
Mecrop-P	0,78	0,125	2,03	12	0,17	0,015	0,38	17	0,03	0,005	0,09	36
Metazachlore	1,20	0,585	1,81	8	-	-	-	-	-	-	-	-
S-Métolachlore	0,88	0,008	2,90	19	-	-	-	-	-	-	-	-
Nicosulfuron	-	-	-	-	1,61	1,104	2,12	8	-	-	-	-
Oxadiazone	0,13	0,002	0,33	35	0,06	0,002	0,34	38	0,31	0,001	1,85	43
Pendiméthaline	0,05	0,001	0,72	92	0,04	0,001	0,20	67	0,08	0,002	0,73	79
Picloram	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propyzamid	0,04	0,005	0,16	38	0,04	0,005	0,23	46	0,01	0,004	0,02	57
Prosulfocarb	0,37	0,052	0,66	19	0,17	0,066	0,35	13	0,36	0,092	0,86	21
Tébutame	1,50	0,257	2,64	15	0,42	0,203	0,69	13	-	-	-	-
Terbutryn	0,16	0,003	0,53	69	0,20	0,005	1,20	63	0,65	0,049	1,62	50
Trifluraline	0,24	0,028	0,39	15	0,19	0,005	0,46	17	1,58	0,002	4,73	36
Triflurosulfuron methyl	0,004	0,001	0,02	73	0,13	0,001	1,22	46	0,01	0,001	0,05	29
<b>Moyenne annuelle</b>	<b>3,98</b>				<b>3,38</b>				<b>3,06</b>			

Moy = concentration moyenne annuelle, min = concentration minimum quantifiée, max = concentration maximum, DF = fréquence de détection.

Pour les herbicides interdits d'utilisation en France, (8 composés dans ce travail : l'acétochlore, l'alachlore, le diclobénil, le diméthénamide-P, le flurochloridon, le S-métolachlore, le tébutame et la trifluraline), leur détection se situe souvent dans le niveau DF entre 25 et 50% à l'exception de la trifluraline (DF 54% à BOT) avec des concentrations variant entre 0,19 et 0,51 ng m<sup>-3</sup> sur les sites urbains et suburbains, avec la concentration la plus élevée en zone rurale (WAN ; 1,58 ng m<sup>-3</sup>), concentration trois fois plus élevée que sur les autres sites. Le diclobénil (DF 54% à BOT et à ECK et 58% à SOU), ils montrent des concentrations qui varient entre 0,058 et 0,109 ng m<sup>-3</sup>. Pour le tébutame, molécule ayant le plus grand tonnage par rapport aux 7 autres molécules, les concentrations varient entre 0,42 et 1,50 ng m<sup>-3</sup> sauf sur le site WAN, où il n'est pas détecté. Pour les autres molécules interdites les concentrations variaient entre 0,04 et 0,92 ng m<sup>-3</sup>.

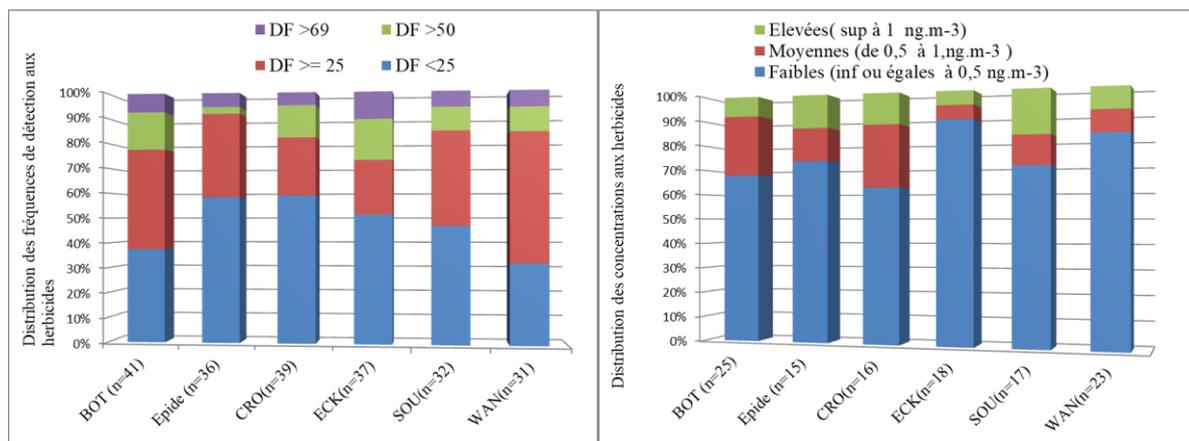


Figure 4.13. Distribution des fréquences de détection (n = nombre de composés retrouvé dans ce site) (gauche) et distribution des concentrations en herbicides suivant trois classes pour chacun des sites de mesures (n = nombre de composés avec une DF >25%) (Droite)

**Pour les insecticides :** pour les insecticides, les concentrations moyennes annuelles peuvent être divisées en deux périodes comprises entre le 19/06/2018 et le 22/01/2019 et entre le 22/01/19 et le 03/03/2020 car la tendance des concentrations entre ces deux périodes n'est pas la même, ce qui diffère des fongicides et des herbicides. En effet, pour ces deux classes de pesticides, les concentrations mesurées sont différentes en fonction de la période mais les tendances observées entre les périodes sont identiques. Les concentrations moyennes annuelles de la  $\Sigma$ insecticides pour la première période varient entre 3,26 et 11,14 ng m<sup>-3</sup> avec un minimum sur le site d'ECK et un maximum sur le site de CRO respectivement. Pour les sites Epide, SOU et BOT, les concentrations moyennes sont respectivement de 3,89 ng m<sup>-3</sup>, 5,15 ng m<sup>-3</sup> et 6,76 ng m<sup>-3</sup> respectivement (pas de valeurs moyenne pour WAN car ses prélèvements étaient commencés après du 22/01/2019). Les concentrations moyennes annuelles de la  $\Sigma$ insecticides pour la deuxième période varient entre 1,92 et 3,17 ng m<sup>-3</sup> avec le minimum à SOU et le maximum à Epide. Pour les autres sites, les concentrations moyennes annuelles augmentent à partir de CRO, BOT, ECK et WAN, avec 2,36 ng m<sup>-3</sup>, 2,58 ng m<sup>-3</sup>, 2,91 ng m<sup>-3</sup>, et 2,99 ng m<sup>-3</sup>, respectivement. On observe bien une différence de concentrations moyennes entre les deux périodes et également une tendance différente des concentrations pour chaque site. Les concentrations en insecticides, des plus fortes aux plus faibles sont dans l'ordre : ECK < Epide < SOU < BOT < CRO pour la première période, et pour la deuxième période, SOU < ECK < BOT < ECK < WAN < Epide. Pour le site ECK (3,26 et 2,99 ng m<sup>-3</sup>) et Epide (3,89 et 3,17 ng m<sup>-3</sup>), les concentrations entre les deux périodes sont relativement constantes, la baisse des concentrations est faible. Pour les sites de SOU, BOT et CRO, les différences de concentrations entre les deux périodes sont très larges, avec les concentrations pour la 1<sup>ère</sup> période sont 2,7 fois, 2,6 fois et 4,7 fois respectivement, plus grandes que pour la 2<sup>ème</sup> période. Cette différence sera expliquée dans la partie 2.2.3.

Le tableau 4.14 présente la gamme de concentration de chaque insecticide (moyenne/ minimum/ maximum et la DF). Parmi 25 insecticides recherchés, les nombres d'insecticides retrouvés dans l'air de chacun des sites de mesure sont croissants de BOT = SOU, Epide = WAN, ECK et CRO avec le nombre d'insecticides détectés de 19, 20, 22 et 23 respectivement. Comme les herbicides, la fréquence de détection des insecticides est classée en 4 groupes (la figure 4.14). La distribution de la classe DF > 69% est comprise entre 23-26% des composés. Cela concerne la bifenthrine, la diphénylamine, la flufenoxuron, la lufenuron la  $\gamma$ -cyhalothrine (sauf sur les sites BOT, Epide et CRO où il se situe dans la classe DF >50, et pour les sites suburbains et rural, il est dans la classe

DF>25) et le buprofézine (sauf pour le site WAN). Le bifenthrine et la buprofézine sont interdites (décision 2008/771/CE) en France, cependant, ils sont encore présents dans l'air à Strasbourg et aux alentours avec des DF élevés. Les concentrations de buprofézine varient entre 0,18 et 0,38 ng m<sup>-3</sup> sur les sites suburbains, rural et Epide, et entre 0,84 et 1,15 ng m<sup>-3</sup> pour les sites BOT et CRO. La bifenthrine, insecticide de la famille chimique des pyréthrinoïdes de synthèse, est détectée à des concentrations variant entre 0,33 et 0,52 ng m<sup>-3</sup> sur les sites BOT, Epide, ECK et WAN, et entre 1,38 et 1,55 ng m<sup>-3</sup> sur les sites SOU et CRO. Pour le site BOT, les concentrations en bifenthrine et en buprofézine sont cohérentes avec l'étude précédente (Lévy et al., 2018). En plus de la bifenthrine, des insecticides de la famille des pyréthrinoïdes de synthèse comme la  $\gamma$ -cyhalothrine, la deltaméthrine et la cyperméthrine ont pu être détectés. Les concentrations en  $\gamma$ -cyhalothrine peuvent être divisées en deux gammes, entre 0,83 et 0,86 ng m<sup>-3</sup> à WAN et BOT et entre 1,52 et 3,38 ng m<sup>-3</sup> pour les 4 autres sites, avec une concentration maximum de 19,38 ng m<sup>-3</sup>. Cette concentration est plus faible que la gamme de concentration dans l'air entre 11,25 et 172 ng m<sup>-3</sup> mesurée par l'étude précédent (Lévy et al., 2018). La cyperméthrine et la deltaméthrine sont dans la classe de DF< 25%. La concentration en cyperméthrine varie entre 1,54 et 3,31 ng m<sup>-3</sup> pour les 5 sites sauf le site SOU, où elle n'est pas détectée. La deltaméthrine est détecté sur les sites WAN, ECK et CRO à des concentrations moyennes de 0,43 ng m<sup>-3</sup>, 0,92 ng m<sup>-3</sup> et 6,35 ng m<sup>-3</sup>, respectivement.

La classe de DF < 25, représente entre 20 et 28% du nombre d'insecticides. On peut dire que pour les insecticides, le plus grand nombre de molécules retrouvées dans l'air sur les sites de mesure ont une fréquence de détection > 25%.

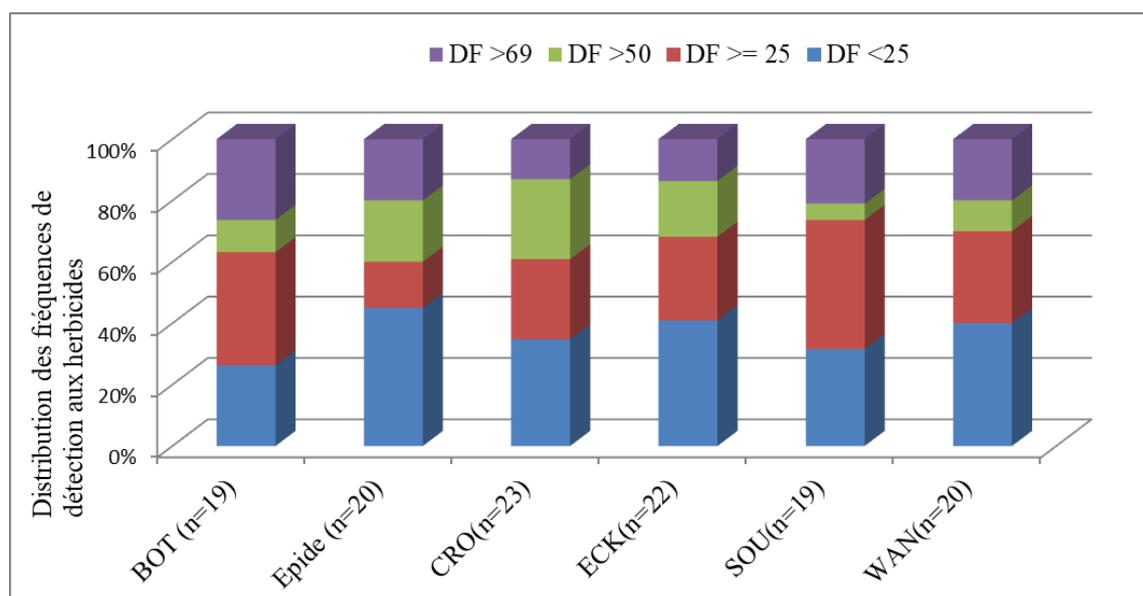


Figure 4.14. Distribution des fréquences de détection (n= nombre de composés retrouvé dans ce site)

Tableau 4.15 : Moyenne, minimum et maximum des concentrations en insecticides en ng m<sup>-3</sup> et DF (1)

Fongicides	BOT				Evide				CRO			
	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)
Azinphos-ethyl	-	-	-	-	0,38	0,383	0,38	5	0,88	0,054	1,71	8
Bifenthrine	0,52	0,068	2,50	77	0,44	<LOQ	1,98	81	1,55	0,123	13,43	65
Buprofezine	0,84	0,115	4,02	46	0,33	0,098	0,87	43	1,15	0,091	3,81	38
Carbaryl	-	-	-	-	-	-	-	-	1,41	0,656	3,42	12
Chlorpyrifos	0,55	0,025	2,51	69	0,31	0,079	1,00	62	0,59	0,075	3,52	58
Chlorpyriphos-methyl	0,21	0,062	0,49	19	0,41	0,163	0,91	19	-	-	-	-
Clofentezine*	1,89	0,016	6,08	62	0,09	0,005	0,31	62	0,44	0,003	1,91	77
Cyperméthrine	2,87	1,342	4,15	19	2,55	1,330	3,77	10	2,17	0,426	4,01	27
Deltaméthrine	-	-	-	-	-	-	-	-	6,35	4,000	8,01	12
Diphénylamine	0,02	0,002	0,17	85	0,03	0,003	0,22	100	0,06	0,004	0,67	92
Fenoxycarb	-	-	-	-	-	-	-	-	1,87	1,620	2,12	8
Indoxacarb	2,86	1,276	5,88	27	1,49	0,464	3,02	19	2,31	1,330	3,82	12
γ-cyhalothrine	0,86	0,052	3,30	75	2,04	0,107	6,27	62	3,38	0,065	19,37	65
Malathion	1,77	0,134	4,16	27	0,21	0,008	0,49	52	0,97	0,014	3,70	46
Piperonil butoxide	0,55	0,019	1,39	19	0,16	0,004	0,47	24	0,87	0,692	1,06	12
Tebufenpyrad	0,38	0,077	1,22	23	1,06	0,132	2,70	29	1,01	0,198	3,11	15
Acetamiprid	-	-	-	-	-	-	-	-	0,39	0,062	0,65	19
Chlorfenvinphos	0,03	0,001	0,10	27	0,01	0,001	0,04	24	0,03	0,002	0,08	27
Flufenoxuron	0,20	0,002	2,64	92	0,53	0,002	4,56	90	0,18	0,002	1,21	81
Lufenuron	0,32	0,001	4,57	88	0,31	0,001	2,70	76	0,58	0,000	6,84	62
Pymetrozine	1,92	0,420	6,38	31	1,11	0,650	1,58	10	2,90	0,169	9,36	35
Spinosade A	0,10	0,001	0,29	15	0,07	0,020	0,12	10	0,02	0,000	0,05	35
Spinosade D	0,04	0,004	0,23	50	0,05	0,007	0,18	19	0,03	0,003	0,22	58
Thiacloprid	0,05	0,004	0,17	46	0,05	0,004	0,27	43	0,10	0,004	0,55	54
<b>Moyenne annuelle</b>	4,18				3,51				6,02			

Continue : Moyenne, minimum et maximum des concentrations en insecticides en ng m<sup>-3</sup> et DF (2)

Fongicides	ECK				SOU				WAN			
	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)
Azinphos-ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bifenthrine	0,48	0,033	1,91	81	1,38	<LOQ	6,63	75	0,33	0,036	1,58	71
Buprofezine	0,34	0,094	0,94	46	0,38	0,110	1,34	38	0,18	0,092	0,33	79
Carbaryl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorpyrifos	0,26	0,015	1,15	58	0,22	0,041	0,77	50	0,40	0,040	2,96	71
Chlorpyriphos-methyl	0,20	0,051	0,37	15	0,12	0,089	0,15	13	0,79	0,082	2,15	21
Clofentezine*	0,15	0,001	0,63	54	0,40	0,014	1,58	75	1,19	0,021	3,35	50
Cyperméthrine	1,54	0,288	2,94	8	-	-	-	-	3,31	<Loq	3,31	14
Deltaméthrine	0,92	0,380	1,61	12	-	-	-	-	0,43	0,432	0,43	7
Diphénylamine	0,07	0,001	1,00	100	0,04	0,007	0,26	96	0,03	0,002	0,08	64
Fenoxycarb	0,36	0,363	0,36	4	-	-	-	-	-	-	-	-
Indoxacarb	<LOQ	-	-	23	1,65	0,936	2,35	13	3,03	1,007	5,06	14
γ-cyhalothrine	1,52	0,267	5,90	31	2,55	0,020	6,96	33	0,83	0,067	4,23	50
Malathion	0,60	0,015	1,78	46	0,59	0,004	2,36	42	0,73	0,305	1,20	21
Piperonil butoxide	0,50	<LOQ	1,99	23	0,13	0,026	0,26	13	0,15	<LOQ	0,45	36
Tebufenpyrad	1,22	0,236	4,89	27	1,06	0,523	1,60	8	1,21	0,041	2,38	14
Acetamiprid	0,12	0,099	0,14	8	0,12	0,012	0,22	8	-	-	-	-
Chlorfenvinphos	0,05	0,001	0,20	15	0,03	0,001	0,09	17	0,02	0,006	0,03	21
Flufenoxuron	0,11	0,005	1,25	92	0,33	0,003	3,02	75	0,02	0,002	0,12	86
Lufenuron	0,10	0,001	1,27	54	0,62	0,001	3,23	58	0,01	0,001	0,06	57
Pymetrozine	0,76	0,249	1,48	23	1,09	0,153	2,63	33	2,18	0,803	3,47	29
Spinosade A	0,35	0,000	2,01	35	0,14	0,142	0,14	4	0,00	0,001	0,00	7
Spinosade D	0,13	0,004	0,66	31	0,02	0,003	0,08	29	0,01	0,004	0,01	29
Thiacloprid	0,08	0,003	0,99	69	0,06	0,007	0,35	38	0,02	0,022	0,02	14
<b>Moyenne annuelle</b>	3,06				3,18				2,99			

\* acaricide

Moy = concentration moyenne annuelle, min = concentration minimum quantifiée, max = concentration maximum, DF = fréquence de détection.

## 2.2.2 Variations spatiales des concentrations et identification de la source

La figure 4.15 illustre le profil des concentrations moyennes annuelles sur les différents sites de mesure. La distribution des fongicides, des herbicides et des insecticides sur tous les sites sont similaires. Pour les sites BOT et Epide, les concentrations en herbicides sont un peu supérieures aux fongicides et aux insecticides. Pour les sites de CRO et WAN, les herbicides et les insecticides sont relativement constants et ils sont un peu plus élevés que pour les fongicides. A ECK, les fongicides et les herbicides sont proches et ils sont plus élevés que les insecticides, tandis qu'à SOU, la distribution des trois familles sont près que la même. Selon le profil obtenu, on peut supposer que les sources à l'origine des pesticides dans l'air sont similaires ou proches.

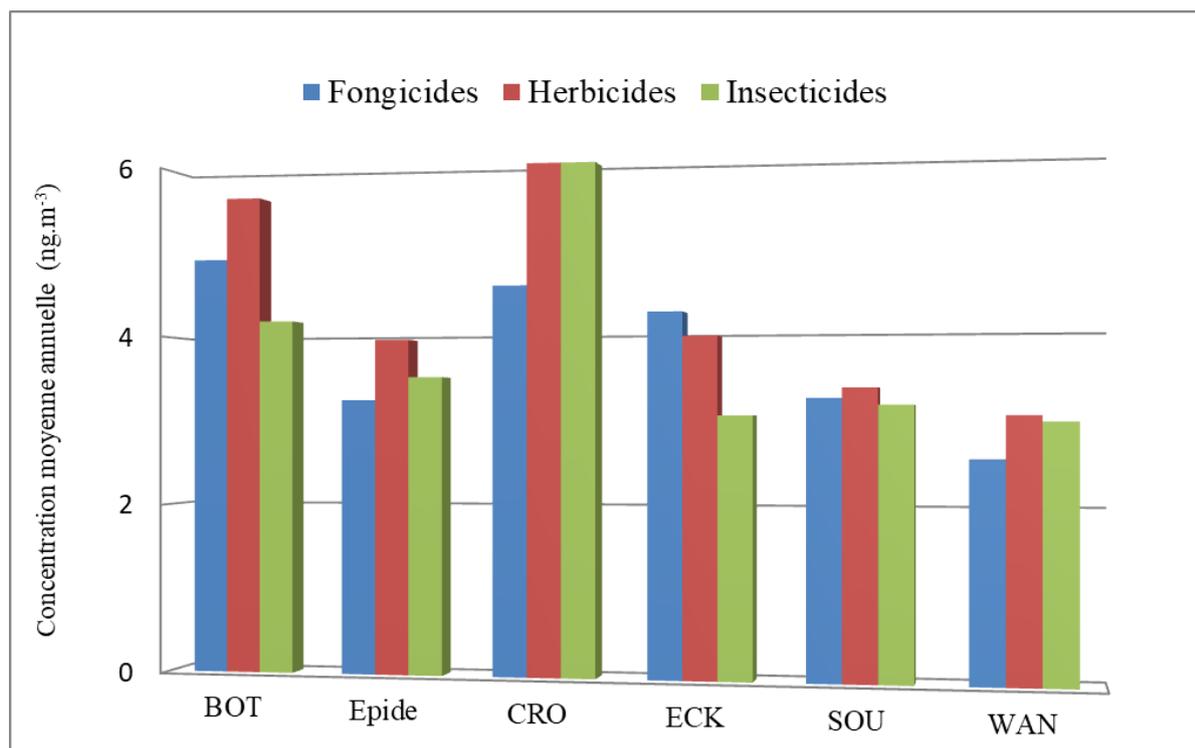


Figure 4.15 : Profils des concentrations moyennes annuelles des fongicides, des herbicides et des insecticides sur les sites de mesure pour la période 19/06/2018-03/03/2020 sauf pour WAN avec la période 19/02/2019-03/03/2020

Les variations spatiales des concentrations atmosphériques de pesticides peuvent être étudiées en comparant les concentrations annuelles des fongicides, des herbicides et des insecticides entre les sites de mesure. En utilisant le test ANOVA bidirectionnel, on a utilisé les concentrations moyennes annuelles des composés qui sont détectés dans tous les sites de mesures. Les p-valeurs obtenues pour les fongicides, les herbicides et les insecticides sont 0,42, 0,39 et 0,09 respectivement. Ces p-valeurs sont supérieures à 0,05, ce qui signifie que les variations spatiales entre les 6 sites de mesures n'étaient pas suffisamment élevées pour rejeter la possibilité que les différences des concentrations mesurées soient dues à un échantillonnage accidentel. En conséquence, aucune différence statistiquement significative n'est observée dans les concentrations mesurées sur les six sites. Même si le test ANOVA bidirectionnel ne permet pas de confirmer une variabilité spatiale statistiquement significative, les concentrations listées dans le tableau 4.12, 4.13 et 4.14 indiquent qu'il existe des différences de concentrations de chaque composé entre les sites. Même si, le nombre de pesticides retrouvés dans l'air de Strasbourg et aux alentours sont très proches (cf 2.2.1), ils présentent différents niveaux de concentrations et des différences de fréquence de détection pour certains

composés. Notons que les concentrations moyennes annuelles obtenues dans ce travail sont un peu supérieures sur les sites urbains par rapport au site rural, ce qui est différent dans l'étude de pesticides dans l'air au Luxembourg (Schummer et al., 2012), mais cohérent avec l'étude sur les pesticides dans la région des grands lacs aux Etats Unis (Wang et al., 2018). Wang et al ont proposé l'hypothèse que les concentrations dans l'environnement sont directement liée à la densité de population autour des sites de mesure, avec les concentrations les plus faibles attendues dans les sites ruraux/éloignés et les plus élevées dans les sites urbains. Pour évaluer cette hypothèse, ils ont calculé la population dans un rayon de 25 km autour de chaque site d'échantillonnage en utilisant une méthode proposée par Hafner et Hites (Hafner et Hites, 2003). Ils ont fonctionnalisé la relation des concentrations en pesticides à la population en utilisant l'équation suivants :

$$\ln(C) = a_0 + a_1 \log^2(\text{pop})$$

Avec les régressions linéaires et les p-valeurs de chaque composé obtenu, le résultat montre que ces régressions étaient statistiquement significatives pour les insecticides pyréthroïdes totaux ( $P < 0,05$ ) et pour la plupart des pyréthroïdes pris individuellement. Contrairement aux insecticides pyréthroïdes, aucune autre relation significative avec la population n'a été observé pour tous les fongicides et les herbicides pris individuellement, à l'exception de la trifluraline. En plus de la population, une autre variable utile pour comprendre la distribution spatiale des pesticides est l'occupation des sols. L'analyse des corrélations entre les concentrations moyennes transformées logarithmiquement et les pourcentages de terres utilisées pour l'agriculture, dans un rayon de 25 km autour des sites de mesure, a permis de mettre en évidence une relation significative entre les pesticides et l'utilisation du sol pour l'agriculture. Dans l'ensemble, l'analyse de la population et des sols utilisés en agriculture a montré qu'en plus de leur usage agricole, les pesticides ont divers usages significatifs en milieu non agricole et urbain, et en conséquence, ils sont devenus omniprésents (Wang et al., 2021, 2018). Dans notre travail, le site BOT est situé au centre de l'agglomération de Strasbourg, et les autres sites sont situés autour du site BOT tel que Epide qui se situe à environ 2,2 km à l'est de BOT, CRO à 4,4 km à l'ouest de BOT, ECK à 8,8 km au sud-ouest de BOT et 5,3 km au sud de CRO, SOU se situe à environ de 9 km au nord de BOT et le plus éloigné est le site WAN qui est à 12 km au nord de BOT. On peut observer que la distance maximum entre les sites est de 12 km, on ne peut donc pas utiliser l'analyse de population ou l'analyse de sols utilisés pour étudier la variation spatiale des sites d'échantillonnage.

Même s'il n'existe pas de donnée statistique (ni test ANOVA, ni l'analyse de population et l'occupation du sol) nous permettant d'étudier les variabilités spatiales, les différentes concentrations obtenues sur chaque site permettent d'estimer certaines informations. Par exemple, les pesticides de la famille des pyréthroïdes (la bifenthrine, la cyperméthrine, la deltaméthrine et la  $\gamma$ -cyhalothrine), qui sont des molécules ayant des tendances plus élevées à s'adsorber sur la phase particulaire que sur la phase gazeuse, limitant ainsi leur diffusion sur de longues distances et confinant souvent les pesticides à leur zone d'émission (Schummer et al., 2010a). La concentration de la  $\Sigma$ pyréthroïdes est de 13,45 ng m<sup>-3</sup> au site CRO, tandis que pour les autres sites, les concentrations de la  $\Sigma$ pyréthroïdes varient entre 3,93 et 5,03 ng m<sup>-3</sup>. Ce résultat montre que les sources d'émissions de ces insecticides doivent être locales ou résulter d'une utilisation directe des insecticides sur ces sites. De plus, la concentration de la  $\Sigma$ pyréthroïdes à CRO est trois fois plus grande que celle sur les autres sites, indiquant l'utilisation de ces pesticides en quantité plus importante sur le site CRO par rapport aux autres sites.

### 2.2.3 Evaluation des concentrations mensuelles des pesticides

La figure 4.16 montre l'évolution du cumul des concentrations en pesticides sur chaque site d'échantillonnage. Les concentrations en pesticides sont significatives de mi-juin 2018 au début mars 2020 sauf pour le site de WAN. Au cours de l'été (19/06-27/08/18), le site CRO présente un cumul plus important en pesticides par rapport aux autres sites. Le cumul est ensuite en hausse sur l'ensemble des sites entre le 22/08/18 et le 19/09/18, excepté sur ECK, et continue d'augmenter entre le 19/09/18 et le 09/10/18 sauf à Epide. Le cumul est toujours important sur CRO et ECK de fin-octobre à fin-novembre, ensuite il baisse de fin-novembre jusqu'au début de janvier 2019. Pour ces deux sites, CRO et ECK en 2019, la période la moins chargée en pesticides est observée de début mars à début juillet et en fin-août à mi-décembre 2019. Pour le site BOT, après un cumul important entre le 22/08 et le 09/10, le cumul est moins chargé par rapport à auparavant et il reste à peu près au même niveau pour les périodes 23/10/2018-02/04/19, 30/04/19-02/07/19 et 19/11/19-03/03/20. Pour BOT, pour certaines périodes, le cumul est très faible entre le 02/04/19 et le-30/04/19 et entre le 16/07/19 et le 17/12/19, et il existe une période avec un cumul de concentrations en hausse pendant la 02/07/19-16/07/19. Pour le site SOU, la tendance observée pour le cumul des concentrations ressemble à celui observé pour le site CRO, sauf pour les périodes allant de fin-mai à début juillet et de fin-septembre à fin-octobre, où le cumul sur le site SOU est encore très élevé. Pour Epide, le cumul des concentrations est important pour 4 périodes : entre 22/08/18 et 19/09/18, 23/10/18 et 04/12/18, 28/05/19 et 16/07/19 et de mi-décembre 2019 au début de mars 2020. Pour le site WAN, où les échantillonnages ont eu lieu du 22/01/2019 au 03/03/2020, le cumul est moins important par rapport aux autres sites, et il ne présente qu'un cumul des concentrations très important qu'entre le début d'août-et le fin-septembre 2019.

On peut aussi observer qu'il y a deux échantillons avec le cumul le plus faible : le premier (pour les sites urbains BOT, Epide et CRO au début de avril à fin-avril qui est la période de traitement de cultures, et une deuxième (tous les sites ont un faible cumul sauf SOU) de fin-septembre à fin-octobre 2019. Dans ces deux périodes, le temps était très pluvieux avec un cumul de précipitations très important ce qui a eu pour effet de lessiver les pesticides présents dans l'air.

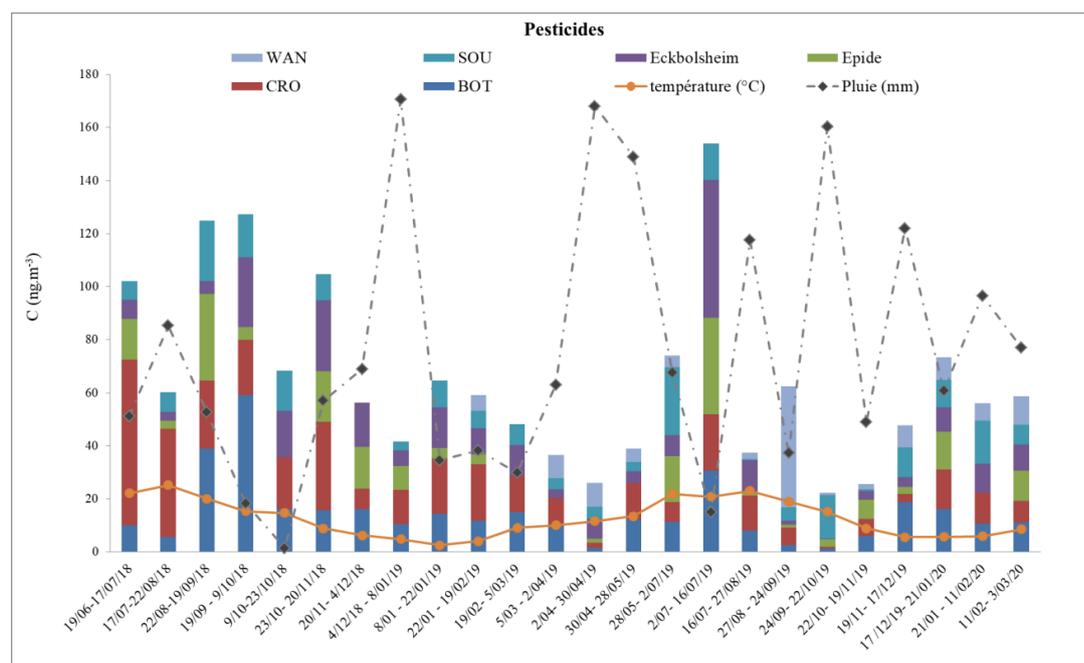


Figure 4.16 : Evaluation des cumuls mensuels des pesticides sur le période de 19/06/2018-03/03/2020

La figure 4.17 donne l'évolution du cumul des concentrations en fongicides, herbicides et insecticides pour chaque site de mesure. Cette figure permet d'apporter des informations sur le planning d'utilisation de différents pesticides au cours de la campagne de mesures pour chaque site. A BOT et Epide, l'évolution des fongicides, des herbicides et des insecticides sont presque identiques. A CRO, le cumul des insecticides est plus important au début de la campagne entre le 19/07/18 et le 20/11/18, entre le 04/12/18 et le 19/02/19 et entre le 02/07/19 et le 16/07/19, le cumul des fongicides est important dans le premier échantillon, puis il est très similaire pour toutes les périodes de mesure sauf entre le 9/10/19 et le 23/10/18, le 02/04/19 et le 30/04/19 et le 24/09/19 et 17/12/19. Le cumul pour les herbicides est supérieur à celui des insecticides mais pour les périodes 17/07/18-22/07/18 et 23/10/18-20/11/18 le cumul des insecticides est plus important.

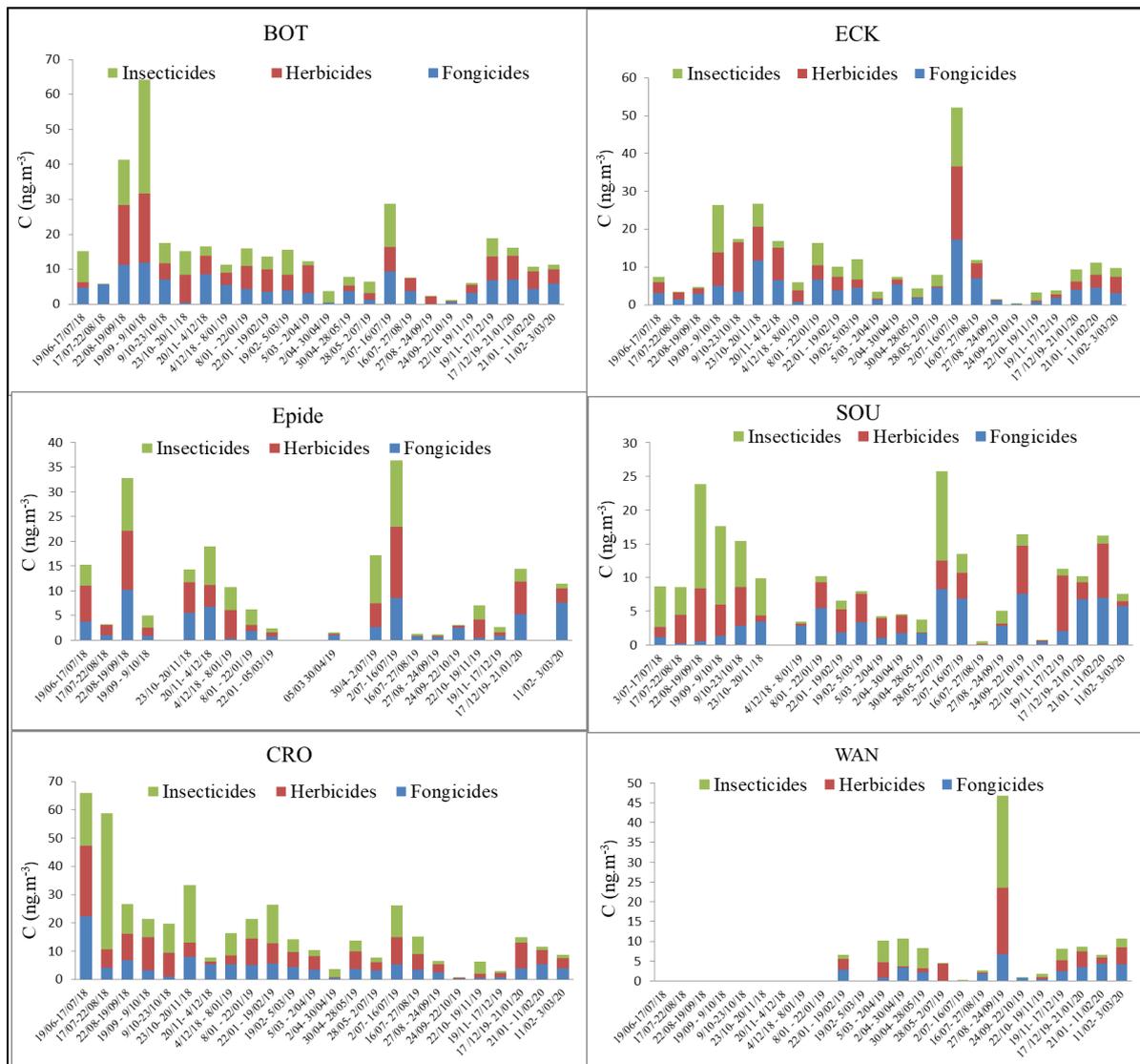


Figure 4.17 : Evaluation des cumuls mensuels des fongicides, des herbicides et des insecticides sur le période de 19/06/2018-03/03/2020

Au site ECK, de début juillet à mi-juillet 2019, les trois familles sont présentes en quantités importantes. De plus, les herbicides sont majoritairement mesurés de mi-septembre au début décembre 2018. Les fongicides sont quantifiés majoritairement de fin-octobre au début décembre 2018, et pour les autres ils sont généralement plus importants que les autres familles. A SOU, du début de juin à fin-novembre 2018 et de fin mai au début de juillet 2019, le cumul des insecticides est important. Pour les herbicides, ils sont quantifiés majoritairement dans la plupart des périodes. Les fongicides sont mesurés en grande quantité de fin-mai à la mi-juillet et de mi-décembre 2020 jusqu'à fin de la campagne. Enfin, à WAN, de fin-août à fin-septembre, le site montre de grandes proportions d'insecticides et d'herbicides. De plus, les insecticides sont principalement retrouvés de début mars 2019 à fin-mai. De novembre 2020 jusqu'à la fin de campagne, les fongicides et les herbicides sont majoritaires.

Selon les données obtenues, on peut observer que les insecticides sont majoritairement mesurés dans les périodes de juin 2018 jusqu'à la fin-novembre 2018, plus clairement au niveau des sites de CRO et de SOU. En particulier, les insecticides pyréthroïdes sont largement utilisés à des fins non agricoles, et leur application ne sont pas fortement corrélée à la saison de plantation printanière. L'utilisation de ces composés en tant qu'agents domestiques de lutte contre les moustiques et les blattes se prolongent généralement toute l'année, ce qui entraîne moins de variations saisonnières des concentrations atmosphériques d'insecticides pyréthroïdes (Wang et al., 2018). Cependant, dans notre travail, en particulier sur le site de CRO, la concentration moyenne de la  $\Sigma$ pyréthroïdes (juin-novembre18) est à  $8,39 \text{ ng m}^{-3}$  qui est beaucoup plus importante que celle trouvée en juin-novembre 19 ( $0,904 \text{ ng m}^{-3}$ ). Ces observations indiquent l'utilisation directe d'insecticides sur ces sites et durant cette période et semble confirmer que l'application directe des insecticides de l'année 2018 est beaucoup plus importante que pour l'année 2019.

## 2.3. Composés polaires

### 2.3.1. Phénols et ses analogues

**Evaluation des concentrations du phénol et ses analogues :** pour le phénol et ses analogues, ne sont présentés que les phénols principaux et non tous ceux inclus dans la méthode analytique. Ainsi le phénol, les 3 crésols, les 19 chlorophénols (CPs), les 12 nitrophénols (NPs), les 6 bromophénols (BPs) et les 3 aminophénols (APs) seront discutés. Les concentrations moyennes annuelles de ces composés varient entre  $9,09$  et  $22,76 \text{ ng m}^{-3}$ , tandis que la maximum concentration est sur le site de BOT, puis suivent les sites avec des concentrations plus faibles comme SOU ( $17,49 \text{ ng m}^{-3}$ ), ECK ( $16,65 \text{ ng m}^{-3}$ ), Epide ( $15,66 \text{ ng m}^{-3}$ ), CRO ( $10,69 \text{ ng m}^{-3}$ ) et la plus petite concentration au site WAN ( $6,96 \text{ ng m}^{-3}$ ).

La figure 4.18 montre la concentration de chaque type de phénols en fonction de sites échantillonnés. Pour les sites de BOT, d'Epide et de SOU, les profils de concentrations moyennes annuelles de chaque type de composés sont identiques avec les phénol/crésols > les CPs > les NPs > les BPs/APs. Les phénol/crésols sont les composés les plus volatiles parmi les phénols étudiés, ils sont prédominant dans tous les sites étudiés et la tendance de l'évolution de leur concentration dans chaque site est similaire de celle de la concentration moyenne annuelle des phénols totaux. À ECK, viennent ensuite les CPs, puis les concentrations des NPs et des BPs/APs sont proches. Au site de CRO, les concentrations des CPs, des NPs et des BPs/APs sont similaires, tandis qu'au site de WAN, les concentrations en CPs les plus faibles.

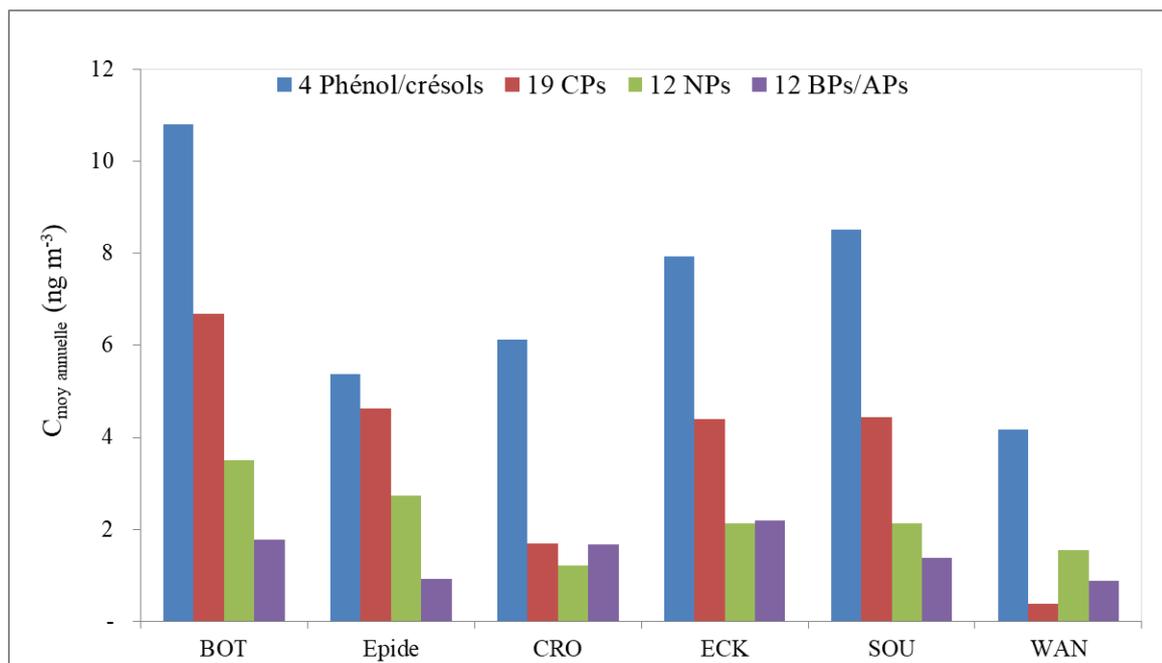


Figure 4.18 : Concentrations moyennes annuelles de phénols et ses analogues en fonction des sites mesurés

Le tableau 4.16 illustre la concentration moyenne annuelle, minimum et maximum de chaque composé. Pour le phénol, les concentrations moyennes annuelles dans chaque site se situe entre 1,25 et 4,98 ng m<sup>-3</sup> (min-max : 0,017-20,11 ng m<sup>-3</sup>) avec une fréquence de détection entre 32 et 73%. La DF la plus importante est pour les sites BOT et SOU. Les concentrations moyennes annuelles en phénol obtenues ont diminué de plus de 5 fois par rapport aux concentrations trouvées par Delhomme et al (entre 6,50 et 10,40 ng m<sup>-3</sup>) sur les mêmes zones entre 2002 et 2004 (Delhomme et al., 2010). Les niveaux atmosphériques de phénol mesurés sur les sites étudiés ont été généralement bien inférieures à celles enregistrées dans d'autres études où la concentration de phénol était entre 10 et 1410 ng m<sup>-3</sup> dans la ville d'Ottawa au Canada (Zhu et al., 2005). Pour les trois crésols, les concentrations moyennes totales ( $\Sigma_3$ crésols) obtenues dans ce travail sont entre 3,39 et 10,32 ng m<sup>-3</sup> et elles sont plus concentrées que celles du phénol sur le même site. Au contraire du phénol, les concentrations de trois crésols à BOT (8,99 ng m<sup>-3</sup>) et WAN (3,39 ng m<sup>-3</sup>) sont proches de celles de l'étude précédente (5,40 et 7,20 ng m<sup>-3</sup>) (Delhomme et al., 2010).

Pour les CPs, les concentrations moyennes annuelles de ces composés ( $\Sigma_{19}$ CPs) varient entre 0,39 et 6,68 ng m<sup>-3</sup>. Sur les sites de BOT et d'Epide, tous les 19 CPs sont détectés, pour les autres sites, certains n'ont pas été détectés comme le 2,3,6-TCP à CRO, le 2,3,5,6-TeCP à ECK, à SOU, et à WAN, le PCP à SOU et le 3,4-DCP et le 2,3,4,5-TeCP à WAN. Pour les CPs, les composés plus volatiles sont souvent plus détectés que ceux moins volatils comme le montre la fréquence de détection où DF CPs > DCPs > TCP > TeCPs > PCP. Les concentrations moyennes annuelles de mono-CPs sont les plus faibles par rapport aux autres isomères sur tous les sites. Néanmoins, elles sont comparables, tel qu'au site BOT, leurs concentrations varient entre 0,29 et 1,55 ng m<sup>-3</sup>, à Epide entre 0,05 et 3,34 ng m<sup>-3</sup>, à CRO entre 0,02 et 1,58 ng m<sup>-3</sup>, à ECK entre 0,09 et 2,81 ng m<sup>-3</sup>, à SOU entre 0,13 et 1,56 ng m<sup>-3</sup> et à WAN entre 0,01 et 0,35 ng m<sup>-3</sup>. Même si, sur le site de BOT, la gamme de concentration moyenne annuelle de chaque CP n'est pas aussi importante qu'à Epide, la concentration moyenne de CPs totaux à BOT est plus élevée que dans les autres sites et les fréquences de détection est également la plus élevée. La concentration moyenne de chaque CP obtenue est un peu supérieure à celles des CPs obtenues par Schummer et al. qui a étudié les CPs sur le même site

en 2004 avec les mono-CPs variant entre 0,06 et 0,09 ng m<sup>-3</sup> et les autres CPs variant entre 0,12 et 0,38 ng m<sup>-3</sup> (Schummer et al., 2006). Cependant, les concentrations obtenues sont néanmoins du même ordre de grandeur.

Pour les NPs, la concentration moyenne annuelle de NPs totaux varie entre 1,21 et 3,15 ng m<sup>-3</sup>, incluant les mono-NPs, dinitrophénols (DNPs) et méthyl-nitrophénols (Me-NPs). Parmi eux, l'ordre de distribution de leurs concentration est Me-NPs (42-62%) > mono-NPs (27-37%) > DNPs (10-23%) sauf sur le site de CRO, qui est présente une distribution des concentrations de DNPs (28%) > celles de mono-NPs (13%). Tous les NPs sont détectés au moins une fois dans tous les sites, sauf le 3-Me-4-NP qui n'est pas détecté sur le site CRO. Dans tous les sites, le 2-NP (0,34-2,35 ng m<sup>-3</sup>), le 5-Me-2-NP (0,86-2,14 ng m<sup>-3</sup>) et 2,4-DNP (0,31-0,93 ng m<sup>-3</sup>) sont prédominants parmi les types de mono-NPs, Me-NPs et DNPs respectivement, sauf sur le site SOU pour lequel le 3,4-DNP est un peu supérieur au 2,4-DNP. Le tableau 4.17 montre les concentrations obtenues dans ce travaux et celles obtenues dans la littérature. Les concentrations de NPs obtenues sont un peu inférieures à celles trouvées par Delhomme et al. (2010). Cependant, elles sont dans le même ordre de grandeur (0,10-4,70 ng m<sup>-3</sup>). Cecinato et al. (2005) ont observé une concentration de 5 NPs (2-NP, 4-NP, 3-Me-4-NP, 4-Me-2-NP, et 5-Me-2-NP) à Rôme en Italie en 2003. Même si ces derniers résultats étaient supérieurs à ceux obtenus dans notre étude, ils restent dans le même ordre de grandeur (Cecinato et al., 2005).

**Evaluation des sources de phénol et ses analogues :** les sources de ces composés émit dans l'air se divisent en deux types, les sources primaires et les sources secondaires. Les sources primaires de phénols provenaient des activités liées à la production et fabrication de ces composés ou de certains produits de consommation, et aussi de la combustion de certains matériaux. Par exemple, le phénol, pendant sa synthèse, est principalement rejeté dans l'atmosphère par les événements des réservoirs de stockage et pendant le chargement pour le transport (US EPA, 1979). Les autres sources principales d'émission dans l'air sont la combustion résidentielle au bois et l'échappement automobile, ceux-ci étant aussi les sources principales des NPs (Harrison et al., 2005). Les CPs peuvent également être émis par la combustion de déchets, charbon ou bois (Czaplicka, 2004). Pour les sources secondaires, pour les NPs, la possibilité de formation secondaire par réaction de composés aromatiques dans l'atmosphère, soit dans la phase gazeuse ou dans la phase condensée (Grosjean, 1985) a été démontrée.

Dans ce travail, on peut observer que sur le site urbain BOT, les concentrations de tous les trois types des phénols sauf les BNs/ANs, sont clairement plus importantes que sur les autres sites. Le site urbain BOT considéré comme un site avec une population très dense et une circulation automobile importante, présente plus de polluants que le site Epide considéré comme le site industriel. Cette observation permet d'estimer que les sources principales d'émissions de ces composés dans les zones étudiés seraient liées plutôt à la combustion par le secteur résidentiel/tertiaire, par le secteur de transport automobile ou la combustion de déchets que des activités liées à la production et fabrication industrielle. De plus, les concentrations de chaque famille sur les sites suburbains ECK et SOU sont presque identiques et proches de celles du site Epide et ils sont plus importantes que sur les sites CRO et WAN. Ces résultats semblent confirmer l'hypothèse pour les sources principales d'émission de ces phénols dans ces zones.

Tableau 4.16 : Moyenne, minimum et maximum des concentrations en phénol et ses analogues en ng m<sup>-3</sup> et DF (1)

Composés	BOT				Evide				CRO			
	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)
Phénol	2,79	0,017	10,06	73	2,69	0,07	8,74	36	1,61	0,110	8,00	62
m-crésol	4,27	0,010	16,08	81	3,43	0,08	17,40	55	3,82	0,009	25,41	89
p-/o-crésol	4,72	0,012	16,14	77	3,40	0,21	15,93	73	3,17	0,251	17,87	92
3-CP	0,37	0,00	3,44	85	0,08	0,01	0,34	41	0,14	0,006	1,07	50
2-CP	0,29	0,01	2,63	85	0,05	0,01	0,14	45	0,02	0,001	0,04	69
4-CP	0,36	0,00	2,82	77	0,51	0,01	2,78	32	0,20	0,004	0,98	27
3,5-DCP	0,82	0,003	9,42	77	0,15	0,05	0,40	27	1,02	0,029	3,73	15
2,5-DCP	0,94	0,014	8,78	81	1,67	0,02	10,34	50	1,01	0,035	7,93	81
2,4/2,6-DCP	0,75	0,003	7,16	69	0,72	0,04	2,74	41	0,09	0,011	0,33	50
3,4-DCP	1,55	0,031	7,94	81	0,27	0,01	0,58	27	0,91	0,086	4,59	35
2,3-DCP	0,91	0,021	7,29	77	0,57	0,01	2,02	36	0,06	0,019	0,17	19
2,3,5-TCP	1,13	0,016	6,36	58	0,87	0,03	2,21	23	0,82	0,817	0,82	4
2,4,5-/2,4,6-TCP	0,79	0,025	3,91	81	0,92	0,02	5,40	41	0,36	0,040	0,61	38
3,4,5-TCP	0,70	0,021	2,63	27	0,26	0,03	0,63	14	0,37	0,365	0,37	4
2,3,6-TCP	0,91	0,050	3,09	65	0,95	0,05	2,05	18				
2,3,4-TCP	0,38	0,011	2,51	69	1,45	0,00	6,71	36	0,04	0,003	0,10	42
2,3,5,6-TeCP	1,08	0,159	2,16	23	1,05	1,05	1,05	5	1,58	1,576	1,58	4
2,3,4,5-TeCP	1,86	0,026	7,87	42	2,61	0,02	6,25	14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8
2,3,4,6-TeCP	0,54	0,014	1,84	38	0,82	0,35	1,75	14	1,32	0,034	3,09	15
PCP	0,57	0,142	1,22	27	0,70	0,43	0,97	9	0,16	0,108	0,20	19
3-BP	1,17	0,002	4,94	77	0,15	0,00	0,98	36	0,74	0,003	4,12	27
2-BP	0,21	0,002	2,27	77	0,07	0,00	0,64	64	0,11	0,003	1,00	50
4-BP	0,43	0,007	3,45	81	0,13	0,03	0,42	41	0,11	0,017	0,28	15
2,6-DBP	0,26	0,006	1,42	38	0,49	0,00	1,28	14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8
2,4-DBP	0,34	0,009	1,97	42	0,22	0,03	0,74	14	0,03	0,018	0,05	15
2,4,6-TBP	0,14	0,009	0,28	19	0,05	0,01	0,11	14				
2-AP	0,25	0,002	0,81	92	0,42	0,01	1,75	23	1,41	0,107	4,56	42
3-/4-AP	0,46	0,053	1,84	69	0,62	0,15	2,07	36	0,81	0,135	2,17	35
2-NP	2,35	0,261	6,87	54	1,53	0,04	5,36	27	0,34	0,061	0,61	8
3-NP	0,19	0,001	1,09	85	0,10	0,01	0,40	27	0,13	0,009	0,46	23
4-NP	0,18	0,012	0,72	46	1,02	0,27	2,35	27	0,29	0,173	0,45	15
3-Me-2-NP	0,45	0,002	2,58	88	0,09	0,00	0,49	27	0,30	0,014	0,79	77
5-Me-2-NP	1,39	0,341	3,29	42	1,24	0,03	2,85	23	2,29	0,018	10,17	27
4-Me-2-NP	0,60	0,011	3,20	65	0,63	0,00	2,14	50	0,69	0,188	1,47	12
2-Me-3-NP	0,17	0,009	1,09	42	0,14	0,01	0,30	14	0,08	0,083	0,08	4
3-Me-4-NP	0,37	0,129	1,09	38	0,45	0,45	0,45	5				
2,6-DNP	0,12	0,10	0,16	30	0,32	0,09	0,55	20	0,55	0,34	0,86	30
2,5-DNP	0,32	0,02	0,84	30	0,19	0,17	0,21	10	0,26	0,21	0,31	30
2,4-DNP	0,63	0,10	1,22	46	0,31	0,05	0,77	30	0,72	0,02	1,97	40
3,4-DNP	0,57	0,50	0,73	42	0,08	0,06	0,10	30	0,04	0,04	0,04	20
<b>Moyenne Annuelle</b>	22,76				15,18				10,69			

Continue : Moyenne, minimum et maximum des concentrations en phénol et ses analogues en ng m<sup>-3</sup> et DF (2)

Composés	ECK				SOU				WAN			
	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)
Phénol	4,80	0,186	20,20	40	2,509	0,428	6,85	72	1,25	0,105	3,68	54
m-crésol	6,20	0,050	32,61	68	4,840	0,052	13,57	72	2,01	0,346	4,85	54
p-o-crésol	4,12	0,240	18,85	60	3,840	0,020	13,84	72	1,38	0,081	3,52	54
3-CP	0,23	0,012	0,87	48	0,29	0,002	1,76	64	<LOQ	<LOQ	<LOQ	46
2-CP	0,09	0,003	0,78	72	0,22	0,001	1,67	84	0,01	0,001	0,01	38
4-CP	0,33	0,019	1,35	28	0,34	0,001	1,62	56	0,04	0,001	0,13	38
3,5-DCP	2,49	0,002	11,70	28	1,47	0,018	5,96	36	0,13	0,084	0,17	23
2,5-DCP	2,40	0,006	12,34	48	1,56	0,046	8,66	64	0,21	0,004	0,49	62
2,4/2,6-DCP	2,81	0,248	10,07	20	0,91	0,012	5,33	48	0,05	0,002	0,10	46
3,4-DCP	2,32	0,082	9,27	20	1,35	0,029	4,80	24				
2,3-DCP	2,60	0,077	8,24	20	1,25	0,002	4,74	28	0,04	0,026	0,06	23
2,3,5-TCP	1,77	0,457	3,14	20	0,43	0,071	1,55	20	0,02	0,021	0,02	8
2,4,5-/2,4,6-TCP	1,02	0,037	5,32	44	0,45	0,025	1,68	40	0,26	0,152	0,36	23
3,4,5-TCP	1,76	0,474	2,96	16	0,26	0,014	0,65	12	<LOQ	<LOQ	<LOQ	15
2,3,6-TCP	0,18	0,024	0,50	16	0,13	0,005	0,34	12	0,11	0,021	0,20	15
2,3,4-TCP	0,32	0,016	0,86	48	0,53	0,008	3,16	64	0,04	0,004	0,10	69
2,3,5,6-TeCP												
2,3,4,5-TeCP	1,82	0,896	2,76	20	0,65	0,039	1,03	16				
2,3,4,6-TeCP	0,79	0,773	0,81	12	0,53	0,040	1,74	16	0,32	0,325	0,32	8
PCP	0,11	0,070	0,15	8					0,35	0,182	0,52	23
3-BP	0,38	0,012	1,98	40	0,89	0,012	2,80	52	0,09	0,004	0,25	23
2-BP	0,20	0,001	1,19	48	0,33	0,003	2,14	76	0,07	0,004	0,25	69
4-BP	0,53	0,003	2,42	32	0,94	0,048	3,01	28	0,07	0,008	0,18	38
2,6-DBP	0,44	0,166	1,05	20	0,43	0,433	0,43	4	0,01	0,011	0,01	8
2,4-DBP	0,70	0,011	1,75	24	0,55	0,014	1,57	16	0,34	0,336	0,34	8
2,4,6-TBP	1,38	0,868	2,34	12					0,22	0,093	0,35	15
2-AP	1,09	0,019	3,79	56	1,13	0,042	3,78	24	0,41	0,070	1,06	31
3-/4-AP	1,48	0,604	3,15	16	0,67	0,117	1,72	28	0,72	0,462	0,95	23
2-NP	1,17	0,227	2,58	32	1,58	0,172	3,40	20	1,52	1,517	1,52	8
3-NP	0,04	0,006	0,08	52	0,02	0,004	0,03	24	0,02	0,019	0,02	8
4-NP	0,90	0,203	2,10	16	0,16	0,090	0,29	16	0,02	0,021	0,02	8
3-Me-2-NP	0,19	0,015	0,65	76	1,30	0,002	8,21	68	0,50	0,005	1,75	85
5-Me-2-NP	2,14	0,170	4,59	40	1,21	0,079	3,64	40	0,86	0,174	1,81	38
4-Me-2-NP	0,56	0,078	1,69	48	0,28	0,012	0,78	48	0,98	0,021	2,36	54
2-Me-3-NP	1,70	0,623	2,60	16	0,46	0,026	1,52	32	0,26	0,002	0,96	62
3-Me-4-NP	0,09	0,044	0,15	20	0,09	0,005	0,29	20	0,26	0,263	0,26	8
2,6-DNP	0,24	0,03	0,55	30	0,33	0,22	0,39	20	0,09	0,07	0,10	30
2,5-DNP	0,28	<LOQ	0,28	20	0,11	0,09	0,12	30	0,19	0,17	0,21	20
2,4-DNP	0,17	0,12	0,23	30	0,43	0,22	0,63	20	0,93	0,20	1,67	20
3,4-DNP	0,07	0,06	0,07	30	0,56	0,02	1,10	20	0,53	0,53	0,53	20
<b>Moyenne Annuelle</b>	<b>16,47</b>				<b>16,65</b>				<b>6,96</b>			

Moy = concentration moyenne annuelle, min = concentration minimum quantifiée, max = concentration maximum, DF = fréquence de détection.

Tableau 4.17 : Concentrations moyennes obtenues dans ce travail et celles obtenues dans la littérature

Composés	Strasbourg (ce travail)	Strasbourg (2002-2004) <sup>a</sup>	Autre pays
Phénol	1,25-4,98	6,50-10,40	10-1410 <sup>b</sup>
Crésols	3,39-10,32	5,40-7,20	
mono CPs	0,01-0,37	0,07-0,09	
DCPs	0,04-2,81	0,12-0,27	
TCPs	0,04-1,76	0,25-0,38	
teCPs	0,32-2,61	0,09-0,28	
PCP	0,11-0,70	0,29/0,20	
mono NPs	0,02-2,35	0,01-0,20	3,90-10,40 <sup>c</sup>
DNPs	0,04-1,52	0,20-4,70	
Mé-NPs	0,09-2,29	0,10-2,70	2,20-6,90 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Delhomme et al. (2010) ; Schummer et al (2006) ; <sup>b</sup> Zhu et al. (2005) ; <sup>c</sup> Cecinato et al. (2005)

**Profil de tendances saisonnières et annuelles de concentration :** la figure 4.19 (en haut) illustre la tendance de concentration annuelle de la  $\Sigma$ phénols. D'après cette figure, on peut observer 2 points ; le premier point, on ne peut pas confirmer la relation entre la concentration totale et la température. Néanmoins, il semble que la concentration augmente quand la température augmente mais il reste une contradiction avec la période d'échantillonnage, tandis que le cumul des concentrations est plus important au début du prélèvement (juin 2018) jusqu'à février 2019, puis, après mars 2019 jusqu'à mars 2020, le cumul des concentrations plus faible par rapport à la première période. Le deuxième point concerne la tendance d'accumulation de concentrations dans chaque site ne présente pas la même tendance. On observe, en effet, que la tendance pour la période de juin 2018 à février 2019, les sites BOT et CRO sont à peu près similaires, les cumuls de leurs concentrations sont importants pendant le mois septembre et du mois décembre à février 2019. Pour le site ECK, le cumul est faible au début jusqu'à décembre 2018 et il augmente entre janvier à février 2019, tandis qu'à SOU, la concentration est très élevée au début jusqu'à novembre 2018, puis elle baisse jusqu'au mois de février 2019. La différence des tendances peut-être reliée aux concentrations totales de plusieurs composés qui ne présentent pas la même variation. Donc, pour observer cela plus précisément, la variation saisonnière est étudiée (figure 4,19 en bas).

La figure 4.19 (en bas) représente la variation saisonnière des concentrations moyennes de chaque famille de phénols pour chaque site. Les résultats d'échantillonnage sont regroupés en périodes chaude et froide pendant les deux années 2018 et 2019 ; chaude 2018 (de juin à octobre 2018 avec une température moyenne de  $19,51 \pm 4,44$  °C), froide 2018 (de octobre 2018 à février 2019 avec une température moyenne de  $5,97 \pm 2,64$  °C), chaude 2019 (de juin à octobre 2019 avec une température moyenne de  $19,98 \pm 3,10$  °C) et froide 2019 (d'octobre 2019 à février 2020 avec une température moyenne  $7,48 \pm 1,65$  °C). Pour les phénols+crésols, à BOT, la période chaude 2018 est inférieure à froide 2018, mais la période chaude 2019 est supérieure à froide 2019. À ECK, la période chaude est inférieure à froide pendant deux années. Tandis qu'aux sites Epide, CRO et SOU, les tendances sont identiques avec chaude 2018 > froide 2018 mais chaude 2019 < froide 2019. En effet, l'observation de l'augmentation significative des concentrations des phénols pendant la période chaude a été également observée par Delhomme et al. (2010). Mais dans ce travail, on a trouvé deux tendance différentes, qui peut être expliquée, en plus de la température, par d'autres paramètres jouant sur l'accumulation des phénols et crésols dans l'air (humidité, pluie, vent) ou par l'existence d'activités inhabituelles pendant cette période qui peuvent rejeter directement ces composés dans l'air. Le rapport des concentrations entre la période froide et la période chaude ont été calculés (tableau 4.18) pour chaque site. Un rapport entre deux périodes supérieurs de 1, montre que les concentrations en période froide sont plus importantes qu'en période chaude, ce qui est cohérent avec le concept de dégradation photochimique de ces composés. Celles où le rapport est inférieur à 1, devrait être mieux expliqué par l'hypothèse de la présence d'une source directe comme la combustion de matière organique, inhabituelle pour la période chaude ou des activités agricoles (Delhomme et al., 2010).

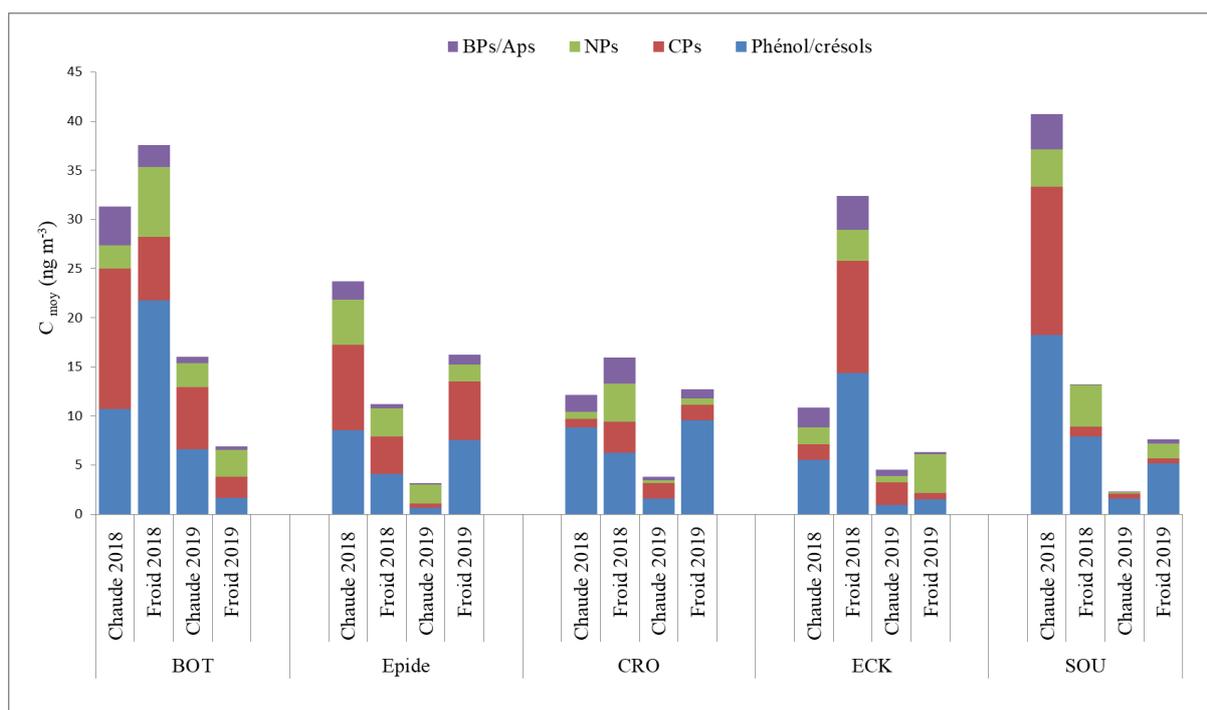
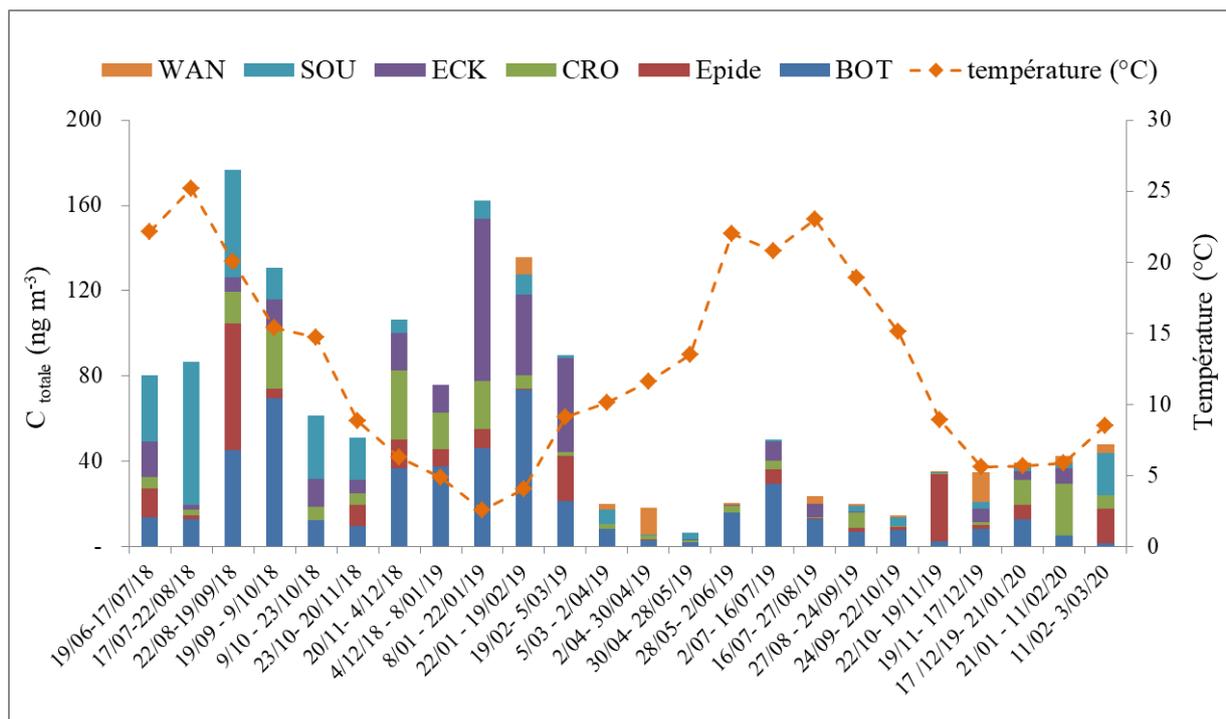


Figure 4.19 : Profil de concentration annuelle de (en haut) et de concentration moyenne saisonnière de  $\Sigma$ phénols (en bas)

Pour les CPs, il a aussi deux tendances de concentrations obtenues comme chaude 2018 > froide 2018 mais chaude 2019 < froide 2019. Le rapport entre la période froide et la période chaude pour les CPs variait entre 0,3 et 0,5 et entre 0,1 et 0,9 aux sites BOT et SOU respectivement. Les explications de ce résultat peuvent être les mêmes que pour les de phénols où un rapport < 1, indique l'ajout de CPs directement dans l'air par des activités inhabituelles. Quand le rapport est > 1, comme le site CRO entre 1,0 et 3,7 et Epide (le ratio 13,4 pour année 2019), ces variations pourraient

s'expliquer par la contribution de sources supplémentaires en période froide (ex la combustion par le chauffage domestique) et/ou par la forte réactivité de ces composés avec le rayonnement global (photodégradation ou réaction radicalaire), plus fréquent pendant les périodes chaudes (Czaplicka, 2004; Grosjean, 1991).

Tableau 4.18 : Ratio de concentration entre la période de froid et chaude pour chaque famille de phénols

Sites	Ratio	Phénol/crésols	CPs	NPs	BPs/Aps
BOT	froid18/chaude18	2,0	0,5	3,0	0,5
	froid19/chaude19	0,3	0,3	1,1	0,6
Epide	froid18/chaude18	0,5	0,4	0,6	0,2
	froid19/chaude19	12,1	13,5	0,9	6,0
CRO	froid18/chaude18	0,7	3,7	5,1	1,6
	froid19/chaude19	5,9	1,0	2,3	2,7
ECK	froid18/chaude18	2,6	7,3	1,8	1,7
	froid19/chaude19	1,6	0,3	5,9	0,3
SOU	froid18/chaude18	0,4	0,1	1,1	0,0
	froid19/chaude19	3,4	0,9	11,0	3,9

Pour les NPs, il semble que les concentrations augmentent pendant la période froide (sauf le site Epide). Les rapports des concentrations totales de NPs entre la période froide et la période chaude montrent des valeurs largement supérieures à 1, qui variait entre 1,1 et 3,0 et entre 2,3 et 5,1 pour la site urbain BOT et CRO respectivement, et entre 1,8 et 5,9 et entre 1,1 et 11,0 pour les sites suburbains ECK et SOU. Ces résultats obtenus sont similaires à ceux montrés par Delhomme et al. (2010). Ces rapports plus élevés pourraient être expliqués par quatre phénomènes suivants:

- une augmentation des émissions des véhicules (Bjoerseth et Ramdahl, 1985) pourraient être augmentés d'un facteur variant entre 4 et 10 lorsque l'air est froid,
- une augmentation des émissions de NPs dues au chauffage domestique pendant la période froide (Hawthorne et al., 1992),
- une diminution de la vitesse de dégradation de ces composés au cours périodes froides,
- une occurrence d'inversion thermique en saison froide, induisant une plus grande stabilité des faibles masses d'air et par conséquent une limitation de la dispersion des polluants (Delhomme et al., 2010).

#### 2.2.4 Acides

**Evaluation des concentrations d'acides :** pour les acides, les acides carboxyliques de masse moléculaire modérées et hautes (C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>) et les 14 acides dicarboxyliques ont été étudiés. Avec la méthode développée, tous les acides carboxyliques sont analysés avec des LOQ entre de 0,0001 et 0,0125 ng m<sup>-3</sup>, tandis que les acides dicarboxyliques sont analysés pour 11 composés sur 14 composés totaux avec des LOQ entre de 0,005 et 0,647 ng m<sup>-3</sup> (acide oxalique, méthylmalonique et maléïque ne peuvent pas être analysés). Pour les acides, il y a eu un problème d'injection des échantillons au début de la campagne, donc les interprétations ont commencés à partir de septembre 2018 jusqu'au début de mars 2020 pour tous les sites sauf le site de WAN (de janvier 2019 à mars 2020). La figure 4.20 présente la concentration moyenne annuelle de Σacides pour chaque site et elle présente deux histogrammes : le grand correspondant à la concentration moyenne entre septembre

2018 et décembre 2018 et le petit encadré en haut à droite correspondant à celle entre janvier 2019 et mars 2020. Dans la première période, les concentrations moyennes annuelles sont comprises entre 12,97 et 22,12 ng m<sup>-3</sup> pour les diacides et entre 9,05 et 23,34 ng m<sup>-3</sup> pour les monoacides. Sur les sites de BOT et de ECK, les tendances et les niveaux de concentrations sont presque identiques avec les monoacides > les diacides, tandis qu'aux sites d'Epide et CRO, les tendances de concentration sont également similaire avec acides ≈ les diacides. Pour le site de SOU, c'est le contraire du site de BOT et ECK avec les concentrations en diacides supérieures à celles des monoacides. Pour la deuxième période, les concentrations moyennes annuelles sont plus basses par rapport à la première période, elles varient entre de 0,67 et 3,13 ng m<sup>-3</sup> pour les diacides et entre 5,77 et 10,40 ng m<sup>-3</sup> pour les monoacides. Les concentrations des monoacides sont supérieures de celles des diacides dans tous les sites avec le rapport  $C_{\text{mono}}/C_{\text{diacides}}$  variant entre 8 et 13 sur les sites de BOT, CRO, ECK et WAN et variant entre 3 et 4 sur les sites de SOU et d'Epide. Pour le niveau de la concentration dans chaque site, les sites de BOT et d'Epide sont proches et plus grands que pour les sites de SOU ≈ WAN, eux mêmes plus grands que celles de ECK ≈ CRO.

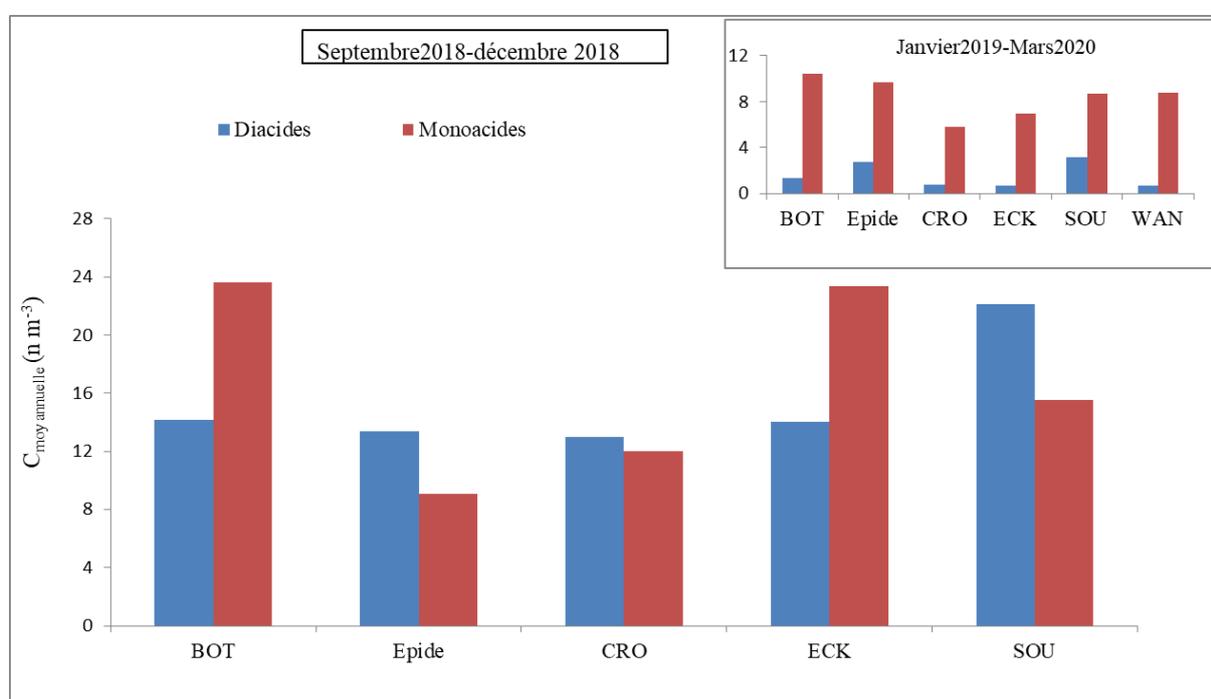


Figure 4.20 : Profils de concentration des monoacides et diacides pendant de septembre 2018-décembre 2018 (grande histogramme) et de janvier 2019-février 2020 (encadré en haut à droite)

Le tableau 4.19 décrit les concentrations de chaque composé (moyenne/minimum/maximum) et leurs fréquences de détection. Pour les diacides, les acides qui sont plus souvent détecté avec la DF > de 25% : l'acide succinique (0,14-0,74 ng m<sup>-3</sup>), l'acide adipique (0,11-4,16 ng m<sup>-3</sup>), l'acide pimélique (0,04-0,27 ng m<sup>-3</sup>), et l'acide sébacique (0,25-3,01 ng m<sup>-3</sup>). L'acide subérique est détecté plus que 25% de DF sur les sites Epide et SOU (1,92-1,93 ng m<sup>-3</sup>). A BOT, les autres composés avec des DF entre 10 et 20%, leurs concentration variant entre 2,19 et 4,35 ng m<sup>-3</sup> pour l'acide fumarique (sauf à WAN non détecté), entre 0,39 et 2,83 ng m<sup>-3</sup> pour l'acide phtalique (A WAN non détecté), et entre 0,33 et 2,96 ng m<sup>-3</sup> pour l'acide azélaïque. Les autres acides (acides malonique, méthylsuccinique et glutarique) ont une DF <10%. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux rapportés par d'autres groupes de recherche pour d'autres lieux (tableau 4.20). Les concentrations mesurées à Strasbourg et à la périphérie sont cohérents et du même d'ordre de grandeur que ceux trouvés dans les phases

particulière sur l'île d'Okî au Japon (Ikemori et al., 2021), sauf des acides succinique (10,9 ng m<sup>-3</sup>), et elles sont également comparables de celles obtenues dans l'aérosols à Helsinki, en Finlande (Adler et Sirén, 2014) et à Sanjien en Chine excepté l'acide malonique, succinique et phtalique (Cao et al., 2017).

Pour les monoacides saturés (C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>) et insaturés (acide linoléique et oléique), la fréquence de détection des monoacides est très élevée, en particulier, les monoacides de faible masse moléculaire. Sur le site BOT, tous les monoacides sont détectés et la DF des C<sub>7</sub>-C<sub>23</sub> sont supérieurs de 80% et les autres sont compris entre 53 et 68%. Le niveau de concentration moyenne individuelle se situe entre 0,26 et 1,80 ng m<sup>-3</sup>. Pour les autres sites, leurs concentrations sont dans le même ordre de grandeur que pour le site BOT.

Tableau 4.19 : Moyenne, minimum et maximum des concentrations en acides en ng m<sup>-3</sup> et DF (1)

Acides	BOT				Evide				CRO			
	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)
Acide malonique	0,20	0,20	0,20	5								
Acide méthylsuccinique	3,52	3,52	3,52	5	0,30	0,30	0,30	6				
Acide succinique	0,14	0,05	0,38	53	0,45	0,10	0,89	25	0,74	0,32	1,46	25
Acide fumarique	2,44	2,29	2,58	11	2,50	2,46	2,54	19	2,19	1,02	6,27	20
Acide glutarique	0,16	0,16	0,16	5								
Acide adipique	1,22	0,05	5,70	32	4,16	0,06	17,26	38	2,69	0,03	9,34	35
Acide pimélique	0,11	0,02	0,35	42	0,10	0,01	0,28	25	0,04	0,02	0,07	30
Acide phtalique	0,39	0,11	0,67	21	0,24	0,20	0,29	13	1,68	0,25	3,39	15
Acide subérique	0,99	0,09	2,07	21	1,92	0,15	4,16	25	3,25	2,14	5,34	20
Acide azélaïque	0,53	0,25	0,81	11	1,95	0,03	4,81	13	2,96	0,37	5,58	25
Acide sébacique	2,10	0,13	6,57	47	3,01	1,26	4,76	31	0,94	0,44	1,68	20
C <sub>7</sub>	1,44	0,20	4,02	100	1,80	0,01	6,08	94	0,70	0,03	1,84	95
C <sub>8</sub>	0,63	0,07	2,45	100	0,72	0,01	2,41	94	0,43	0,01	1,77	95
C <sub>9</sub>	0,43	0,07	1,43	100	0,50	0,06	1,97	88	0,26	0,02	1,22	95
C <sub>10</sub>	0,92	0,13	2,73	100	1,48	0,04	5,99	88	0,99	0,08	4,68	95
C <sub>11</sub>	0,60	0,02	2,07	100	0,58	0,07	1,56	81	0,40	0,01	1,04	85
C <sub>12</sub>	0,42	0,07	2,13	100	0,62	0,01	2,76	81	0,33	0,03	0,86	95
C <sub>13</sub>	0,64	0,07	1,49	100	0,88	0,10	1,89	81	0,56	0,01	2,03	90
C <sub>14</sub>	1,00	0,06	3,66	100	1,18	0,04	5,06	81	1,91	0,02	3,85	95
C <sub>15</sub>	0,70	0,22	2,64	100	0,96	0,08	4,91	75	0,67	0,04	2,02	90
C <sub>16</sub>	0,84	0,04	2,35	84	0,97	0,36	1,46	81	1,05	0,51	1,59	50
C <sub>17</sub>	0,26	0,01	1,59	89	0,13	0,00	0,29	81	0,20	0,01	0,84	85
C <sub>18</sub>	0,66	0,02	2,88	95	0,35	0,01	1,05	81	0,14	0,02	0,61	95
C <sub>19</sub>	0,56	0,11	1,80	84	0,73	0,00	3,22	81	0,33	0,03	0,74	95
C <sub>20</sub>	0,90	0,02	5,73	100	0,18	0,02	0,45	94	0,42	0,04	1,37	80
C <sub>21</sub>	0,84	0,01	3,25	74	0,38	0,04	1,53	56	0,43	0,04	1,06	70
C <sub>22</sub>	0,44	0,01	1,84	95	0,11	0,02	0,24	56	0,18	0,03	0,44	75
C <sub>23</sub>	1,80	0,22	5,54	89	0,85	0,14	1,84	50	1,18	0,50	2,02	65
C <sub>24</sub>	0,79	0,08	2,92	68	0,50	0,18	1,12	38	0,50	0,10	1,14	65
C <sub>25</sub>	0,35	0,03	1,24	53	0,14	0,03	0,23	31	0,15	0,03	0,38	40
C <sub>26</sub>	0,38	0,10	0,75	53								
C <sub>27</sub>	1,19	0,61	2,88	53	0,88	0,70	1,05	13	1,09	0,82	1,37	10
C <sub>28</sub>	1,80	0,29	6,77	53	0,90	0,90	0,90	6				
Acide linoléique	0,85	0,04	4,35	58	0,17	0,00	0,73	81	0,24	0,04	0,88	65
Acide oléique	1,09	0,03	6,25	53	0,36	0,06	0,96	81	0,72	0,04	2,40	65

Continue : Moyenne, minimum et maximum des concentrations en acides en ng m<sup>-3</sup> et DF (2)

Acides	ECK				SOU				WAN			
	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)	Moy	Min	Max	DF(%)
Acide malonique	1,05	0,36	2,12	15	0,27	0,19	0,35	10	0,48	0,48	0,48	7
Acide méthylsuccinique	0,32	0,32	0,32	5	0,70	0,70	0,70	5	1,58	1,58	1,58	7
Acide succinique	0,63	0,04	1,60	30	0,69	0,01	1,69	25	0,47	0,47	0,47	7
Acide fumarique	4,35	2,58	7,04	15	2,35	0,10	4,63	20				
Acide glutarique	0,26	0,03	0,48	20	0,54	0,21	1,07	20				
Acide adipique	3,20	0,03	8,57	35	2,36	0,06	5,30	35	0,11	0,03	0,17	29
Acide pimélique	0,07	0,04	0,11	20	0,27	0,03	0,93	30	0,10	0,04	0,20	21
Acide phtalique	0,87	0,32	2,15	20	2,83	0,48	6,69	15				
Acide subérique	0,83	0,56	1,30	20	1,93	0,05	5,18	35	0,29	0,29	0,29	7
Acide azélaïque	2,19	0,44	3,81	25	2,30	0,01	4,75	35	0,33	0,04	0,81	21
Acide sébacique	1,68	0,14	5,26	25	2,63	0,05	6,38	30	0,25	0,03	0,42	21
C <sub>7</sub>	0,74	0,05	2,55	95	1,28	0,02	4,78	95	0,73	0,04	1,53	100
C <sub>8</sub>	0,34	0,02	1,34	95	0,66	0,06	3,64	95	0,65	0,01	1,30	100
C <sub>9</sub>	0,19	0,00	0,47	95	0,31	0,03	1,12	95	0,45	0,00	1,13	100
C <sub>10</sub>	0,77	0,12	1,73	95	0,92	0,12	3,29	95	1,60	0,03	3,68	100
C <sub>11</sub>	0,44	0,01	1,54	90	0,69	0,01	2,51	90	0,77	0,20	1,72	100
C <sub>12</sub>	0,39	0,00	0,88	100	0,61	0,03	3,41	95	0,68	0,06	1,78	100
C <sub>13</sub>	0,77	0,02	2,17	95	1,28	0,02	5,83	90	0,78	0,13	1,31	100
C <sub>14</sub>	1,27	0,01	4,51	95	1,10	0,01	4,35	95	0,48	0,01	1,37	100
C <sub>15</sub>	0,58	0,01	1,33	95	0,98	0,06	2,48	90	0,90	0,15	2,41	100
C <sub>16</sub>	0,25	0,00	1,14	95	1,21	0,71	2,07	95	0,44	0,00	1,52	100
C <sub>17</sub>	0,27	0,01	0,73	90	0,16	0,01	0,65	90	0,13	0,00	0,37	79
C <sub>18</sub>	0,17	0,03	0,46	95	0,17	0,02	0,67	85	0,16	0,04	0,39	100
C <sub>19</sub>	1,34	0,01	3,54	65	0,77	0,04	5,32	95	0,51	0,03	1,56	93
C <sub>20</sub>	0,82	0,00	3,06	90	0,39	0,00	1,31	95	0,35	0,01	1,28	71
C <sub>21</sub>	1,12	0,01	2,76	75	0,42	0,02	1,10	70	0,40	0,07	1,12	43
C <sub>22</sub>	0,74	0,13	2,38	85	0,25	0,01	0,60	60	0,34	0,08	0,73	50
C <sub>23</sub>	2,86	0,93	5,31	65	1,28	0,13	2,54	55	1,12	0,10	2,10	36
C <sub>24</sub>	0,85	0,39	1,51	55	0,57	0,07	1,73	55	1,08	0,19	2,49	29
C <sub>25</sub>	0,43	0,09	1,29	45	0,29	0,01	0,54	35	0,23	0,04	0,48	29
C <sub>26</sub>	0,42	0,13	0,88	30								
C <sub>27</sub>	1,34	0,30	3,81	30	1,33	0,28	3,00	30	0,69	0,10	1,84	29
C <sub>28</sub>	1,42	0,38	3,22	15	0,97	0,33	2,13	20	1,35	1,35	1,35	7
Acide linoléique	0,62	0,05	1,66	65	1,07	0,03	6,88	55	0,13	0,00	0,47	79
Acide oléique	1,17	0,18	2,14	40	0,48	0,01	1,25	65	0,69	0,46	1,02	71

Moy = concentration moyenne annuelle, min = concentration minimum quantifiée, max = concentration maximum, DF = fréquence de détection.

**Evaluation des tendances annuelles d'acides :** D'après la figure 4.21, ils semblent que le cumul de concentrations des acides est liée également à la température. En effet, on observe une tendance à l'augmentation des concentrations quand la température baisse sur certains sites. Pour les sites d'Epide et de SOU, ceux-ci qui montrent clairement que les concentrations d'acides sont significativement élevées à partir du mois d'octobre 2018 et jusqu'au début de mars 2019. Une période moins élevée en acides est observée du mois de mars 2019 à fin août 2018, puis le cumul est ensuite en hausse de septembre 2018 jusqu'à fin février. De plus, le niveau de concentration des monoacides dans les périodes froides en 2018 et en 2019 sont similaires. L'évolution du cumul est par ailleurs globalement identique sur ces sites jusque mi-décembre.

Tableau 4.20 : Comparaison des concentrations d'acides (en ng m<sup>-3</sup>) mesurée dans l'air dans ce travail et d'autres parties du monde.

Diacide	Strasbourg <sup>a</sup>	Oki (Japon) <sup>b</sup>	Helsinki (Finlande) <sup>c</sup>	Sanjiang (Chine) <sup>d</sup>
Acide malonique	0,20-1,05		1,16-4,21	25,2
Acide succinique	0,14-0,74	7,50-35,50	1,85	39,3
Acide fumarique	2,19-4,35	0,59-2,40		5,3
Acide glutarique	0,16	1,60-6,40	0,47-2,73	2,6
Acide adipique	0,11-4,16	0,68-2,10	6,25	2,9
Acide pimélique	0,04-0,27	0,24-1,24	1,71	2,8
Acide phtalique	0,39-2,83		2,00	24
Acide subérique	0,29-3,25	0,42-2,20	2,92	3,8
Acide azélaïque	0,33-2,96	0,70-4,90	nd	2,1
Acide sébacique	0,25-3,01		0,48-1,94	0,6

<sup>a</sup> ce travail ; <sup>b</sup> Ikemori et al. (2021) ; <sup>c</sup> Adler et Sirén. (2014) ; <sup>d</sup> Cao et al.(2017)

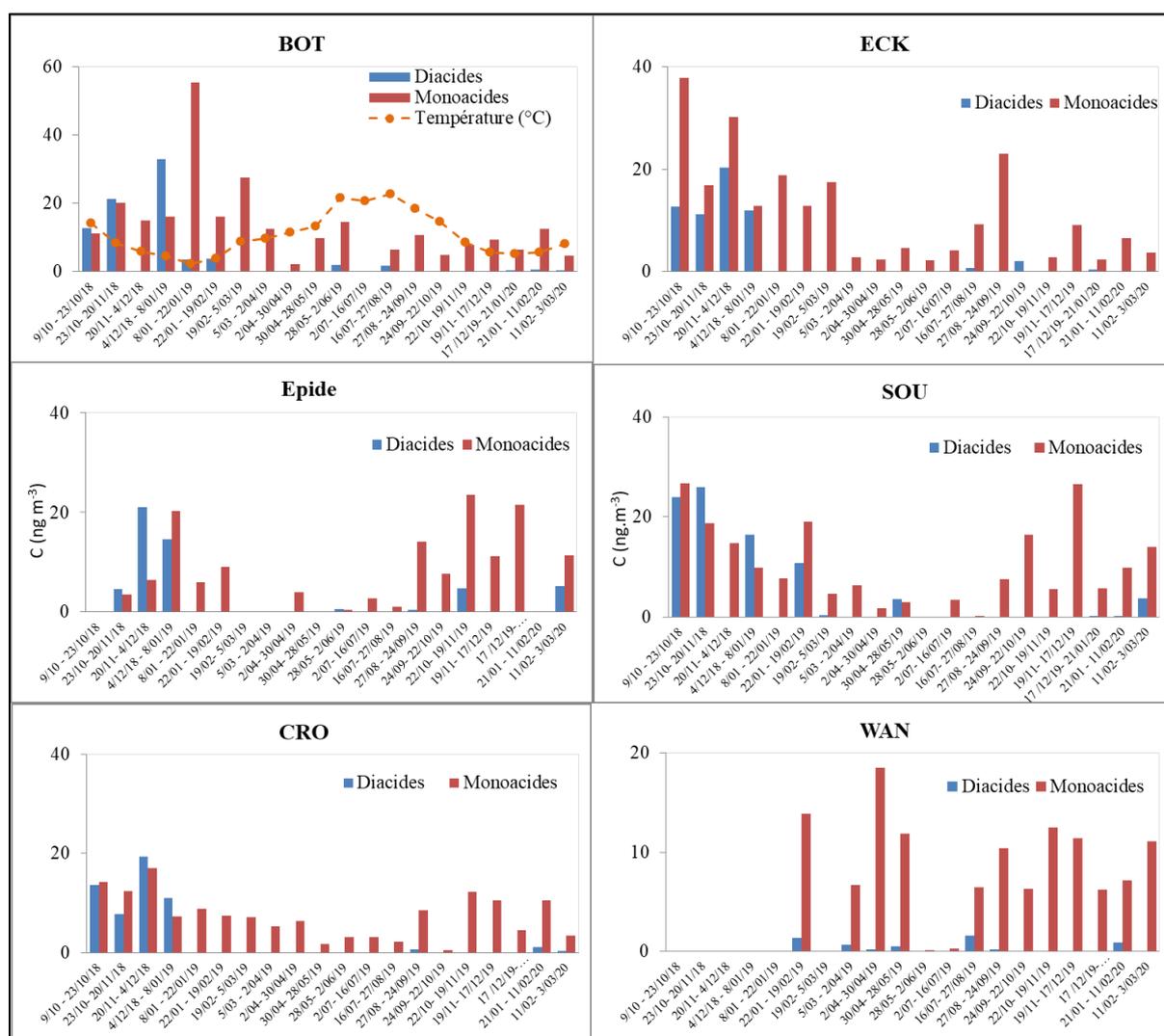


Figure 4.21 : Profils du cumul de concentration en acides pendant la période de prélèvement

En plus de la température, la source d'émission peut aussi être importante. Généralement, les sources principales des acides est primaire et comprend des activités anthropiques (ex ; activités liée du secteur industriel, émission directe par les produits contenant les acides ou la combustion de carburant, de bois) (Kawamura et Kaplan, 1987) et des émissions biogéniques (ex combustion de biomasse) (Narukawa et al., 1999). Les sources secondaire sont principalement le résultats de réactions d'oxydation photochimique d'espèces organiques précurseurs en phase gazeuse ou aqueuse (Kawamura et al., 1996). Les diacides sont des composés dans l'aérosol qui sont solubles dans l'eau (Kawamura et Bikina, 2016), tandis que les monoacides ( $C_7$ - $C_{30}$ ) sont moins volatile et restent plutôt dans la phase particulaire (Montero et al., 2001), indiquant des sources pour les acides plutôt locales. Le cumul élevé des concentrations dans la période froide sur certains sites, en particulier des sites d'Epide et SOU, une augmentation des émissions des acides peut provenir de la combustion du bois ou du charbon pour le chauffage domestique. Pour le site de WAN ou de CRO, le cumul des concentrations des acides sont importants tout au long de la période de prélèvement sauf pour les mois de juin jusqu'à mi-juillet qui sont très faibles (pour le site de WAN). En plus de source anthropiques, ces sites peuvent être impactés par la combustion de la biomasse dans le secteur agricole ou non agricole (Cao et al., 2017).

#### 2.4. Efficacité de la mousse SiC-PAS par rapport SiC-AAS

Les figures 4.22 et 4.23 comparent les concentrations moyennes annuelles dans l'air déterminé par les deux différentes techniques d'échantillonnage pour chacun des HAPs, PCBs, et OCPs et chacun des phénols et acides, les pesticides sont présentés dans l'annexe VII. D'après ces figures, on observe que certaines concentrations obtenues par le PAS ( $C_{PAS}$ ) sont similaires de celles trouvés par l'AAS (dans la phase particule + la phase gazeuse) ( $C_{AAS}$ ), en particulier pour les les HAPs et les PCBs. Le tableau 4.21 montre les rapports entre la concentration obtenue par le PAS et la concentration déterminée à partir des échantillons obtenus avec l'AAS ( $C_{PAS}/C_{AAS}$ ) pour chaque famille. Les  $C_{PAS}/C_{AAS}$  de HAPs et PCBs varient entre de 0.36 et 1.69 et 0,76 et 1,84 avec leurs médianes 1,10 et 1,13, indiquant que plus que 50% des HAPs et PCBs ont les concentrations moyennes annuelles sur les PAS supérieures à celles sur l'AAS ( $C_{PAS}/C_{AAS}$ ). Pour les pesticides avec le plus grand nombres de composés analysés, il y a 7 composés pour lesquels les  $C_{PAS}/C_{AAS}$  sont très élevés ( $> 2,5$ ) et un composé pour les diacides, ce qui peut être expliqué que le fait que ces composés ont des fréquences de détection faible. Pour le phénol et les trois crésols, leurs rapports sont entre 4 et 5. Pour la plupart des ces composés qui sont caractérisés par une plus forte distribution dans la phase gazeuse, leurs  $C_{PAS}$  sont supérieures aux  $C_{AAS}$  ( $C_{PAS}/C_{AAS}$  entre 1 et 2). Cette observation peut être expliquée par le fait que la mousse SiC ait une moins compatible avec l'AAS qu'avec le PAS.

De plus, pour les composés moins volatiles qui sont présents plus en phase particulaire, par exemple, les HMW-HAP, les penta- à hepta-PCBs ou les acides de masses moléculaires élevés, on peut observer que la mousse SiC adsorbe bien ces molécules, leurs rapports  $C_{PAS}/C_{AAS}$  sont également supérieurs à 1. Enfin, les concentrations atmosphériques entre les deux méthodes sont généralement cohérentes, avec un facteur autour de 1 à 2 pour chaque composé (même si les composés sont moins volatiles ou plus volatiles) comme cela a déjà été observé dans la littérature pour la mousse PUF et la résine XAD-2 (Gouin et al., 2008; Hayward et al., 2010), ce qui montre que la mousse SiC utilisée comme PAS est tout a fait possible et efficace.

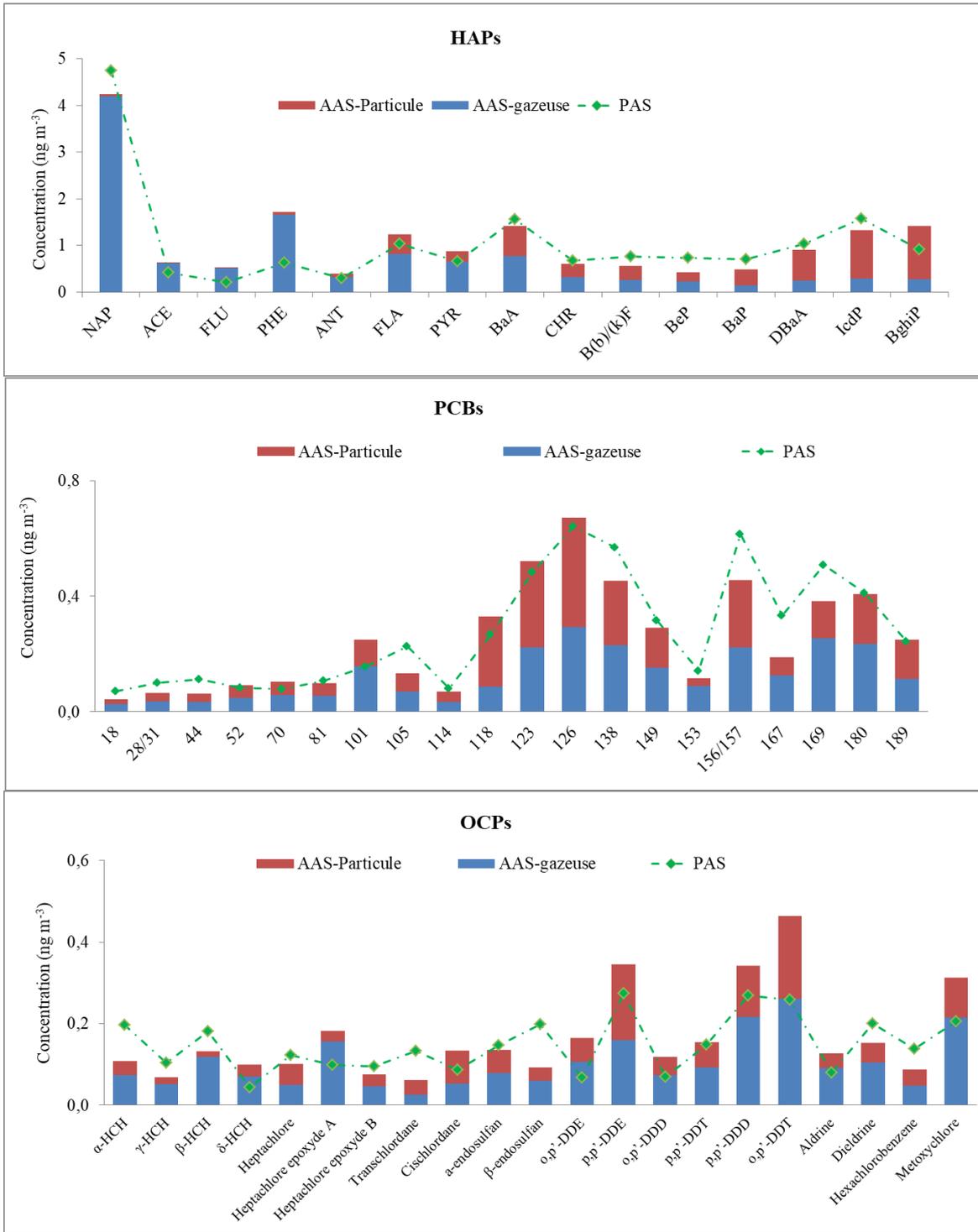


Figure 4.22 : Concentrations atmosphériques moyennes annuelles en utilisant la mousse SiC comme PAS et AAS-LVS pour les HAPs, PCBs et OCPs

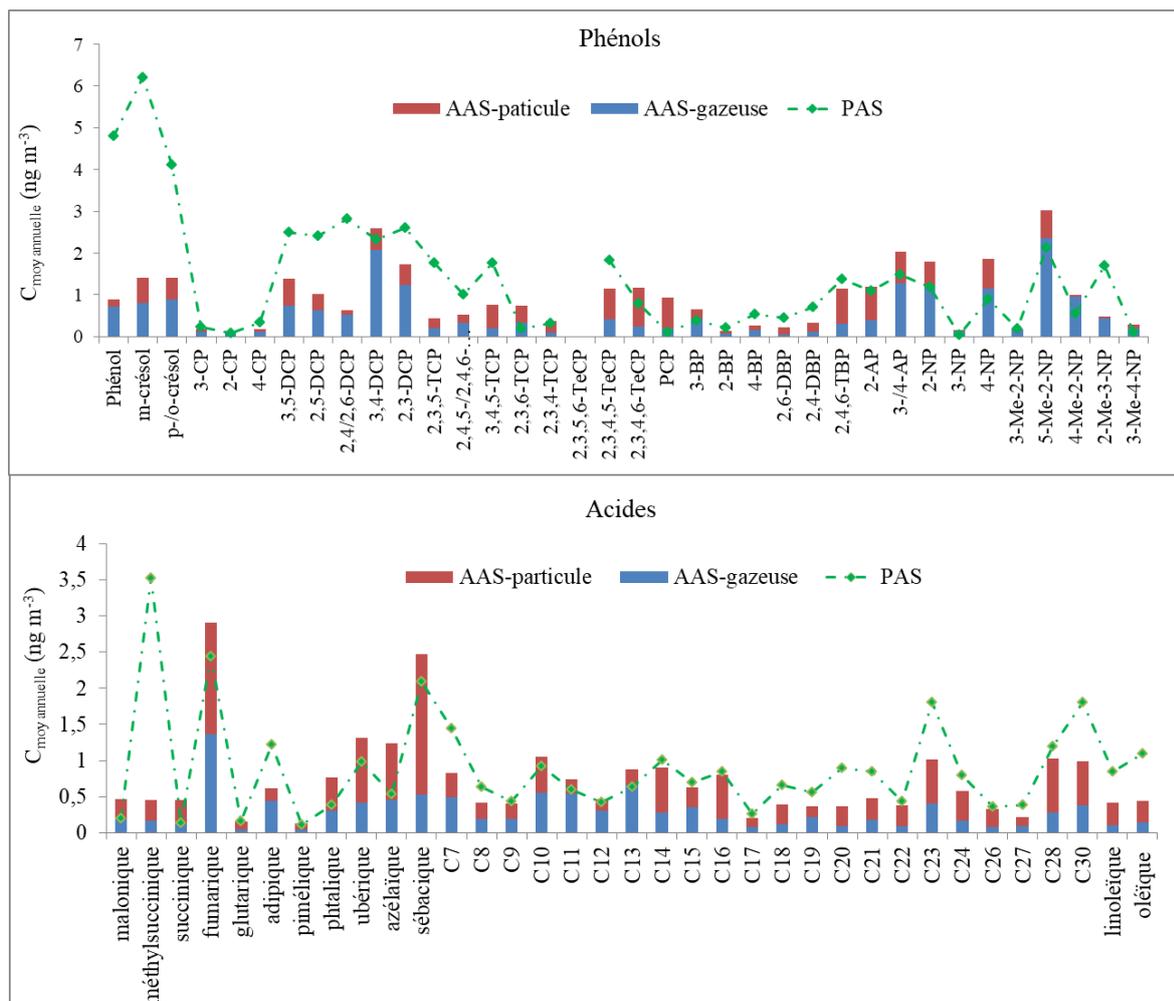


Figure 4.23 : Concentrations atmosphériques moyennes annuelles en utilisant la mousse SiC comme PAS et AAS-LVS pour les phénols et acides

Tableau 4.21 : Ratios entre la concentration obtenue pas le PAS et la concentration obtenue par l'AAS

Familles	$C_{PAS}/C_{AAS}$	Moy ( $C_{PAS}/C_{AAS}$ )	Médiane ( $C_{PAS}/C_{AAS}$ )
HAPs	0,36-1,69	0,97	1,10
PCBs	0,76-1,84	1,20	1,13
OCPs	0,43-2,15	1,07	0,96
Fongicides	0,23-5,12	1,32	0,94
Herbicides	0,42-2,40	1,22	1,01
Insecticides	0,33-2,18	1,29	1,36
Phénols	0,33-5,36	1,66	1,30
Monoacides	0,81-2,48	1,42	1,31
Diacides	0,44-1,90	1,43	0,82

### 3. Conclusion

Ce chapitre montre l'application des mousses SiC comme PAS. Une méthode expérimentale en comparant directement les préleveurs actifs et passifs permet de déterminer les débits d'échantillonnage de la mousse de SiC. Les résultats obtenus varient entre 2 et 6 m<sup>3</sup> j<sup>-1</sup>, ce qui est cohérent et du même ordre de grandeur avec le matériau souvent utilisé dans la littérature (la mousse PUF, la résine XAD et le SPMDs). Cependant, il reste environ 20% de débits obtenus qui sont bien trop élevés pour être probables, de 10 à une centaines de mètres cubent par jour. Ces résultats peuvent être la conséquence des alvéoles et de la porosité de la mousse SiC. Celle qui a été utilisée présente des alvéoles assez importante permettant un flux d'air au niveau des préleveurs actifs avec peu de pertes de charge ne permettant pas une adsorption optimale des molécules traversant la mousse entraînées par le flux d'air.

Pour la campagne, la mousse SiC a été utilisée comme PAS pour surveiller de multiples familles de composés organiques dans l'atmosphère sur 6 sites avec différentes topologies ; 3 sites urbains, 2 sites suburbains et un site rural. Les résultats obtenus sur les PAS (en ng) sont convertis en concentrations (ng m<sup>-3</sup>) en utilisant les débits calculés. Les résultats de la campagne obtenus ont montré premièrement l'efficacité de la mousse de SiC. Parmi plusieurs familles de composés étudiés, avec différentes propriétés physico-chimiques, la mousse SiC greffée contenant une surface spécifique élevée permet de bien adsorber les composés volatiles ainsi que les 93 pesticides sur 104 pesticides analysés et tous les OCPs sont captés au moins une fois sur la période de prélèvement. De plus, la mousse SiC est excellente pour adsorber les composés dans la phase particulaire comme les HAPs et les PCBs, dont les plus grandes masses moléculaires sont mal retenues sur la résine XAD-2. En outre, sa faible hydrophobicité lui permet tout de même d'adsorber des composés polaires ; tous les phénols et ses analogues et tous les acides ciblés ont pu être échantillonnés. Grâce au grand nombre de composés de diverses familles étudiés, la mousse SiC greffée est un matériau plus versatile pour le PAS parmi les matériaux utilisés actuellement comme PAS.

Deuxièmement, cette campagne d'échantillonnage nous a permis de suivre les variations de la pollution de l'air sur les sites étudiés tout au long de l'année. L'utilisation de ces échantillonneurs passifs se sont avérés efficace comme un moyen de collecte de données, car il a été possible de mettre en évidence des tendances de concentration différentes sur chaque site et voir des différences saisonnière et temporelle. Pour toutes les familles de composés surveillés, leurs concentrations sont généralement plus élevées sur les sites urbains que sur les sites suburbains et ruraux. Même s'il y a trois sites urbains avec des différences au niveau environnement, les quantités de composés organiques ne sont pas exactement identiques, cela dépend des types de composés et de leurs sources d'émissions à proximité. Pour les HAPs, ceux qui sont principalement émis à l'atmosphère par la combustion du secteur de transport et du secteur de résidentiel/tertiaire, leurs concentrations sont les plus élevées sur le site BOT, situé au centre de l'agglomération avec une population très dense et une circulation automobile importante, tandis que les autres sites ont les quantités similaires, indiquant que les émissions de HAPs dans ces zones ne sont pas fortement impactées par le secteur industriel qui est à côté du site d'Epide. Pour les PCB, en plus de la combustion du secteur de transport, du secteur de résidentiel/tertiaire et des activités liées au secteur industriel qui influent sur les émissions de PCBs, les émissions des PCBs âgés à partir des eaux et des sols contaminés est aussi également importante. Ainsi sur le site de CRO, les quantités de PCBs obtenues sont les plus importantes par rapport aux autres sites, du fait de l'ancienne brasserie situé au site de CRO qui a émis les PCBs et que la contamination par ces existe encore actuellement. Pour les OCPs qui ne sont plus utilisés actuellement, ils se retrouvent sur les 6 sites de manière équivalente mais les profils de distribution

d'OCPs individuels sont différents. Cela peut refléter les différences d'utilisation de ces pesticides. Les concentrations en pesticides (fongicides, herbicides et insecticides) actuelles varient de la même façon. En effet, les concentrations des composés dans l'environnement sont directement liées à la densité de population autour du site de l'échantillonnage. Comme les sources principales communes pour tous les HAPs, PCBs, phénols et acides sont les divers types de combustion, plus la population est dense, plus les activités liées de la combustion augmentent, c'est pour cela la concentration de toutes les familles de composés (sauf les pesticides et OCPs) sont les plus importantes sur le site BOT.

Troisièmement, la campagne nous permet d'étudier également les variations saisonnière et temporelle de chaque famille de composés dans chaque site. Les résultats obtenus montrent le profil de cumul de composés au long des périodes de prélèvement, ces profils dépendent de chaque famille de composés et dépendent aussi des sites étudiés. Les profils des HAPs montrent la même tendance dans tous les sites, leurs concentrations sont plus importantes dans les périodes froides par rapport aux périodes chaudes, du fait l'augmentation du chauffage domestique en période froide. Tandis que, pour les PCBs, le profil n'est pas significativement lié aux périodes de froides ou chaudes. De plus, le phénol et ses analogues, même s'il contiennent le groupement phénol, présentent des différences en fonction du substituant. Comme les NPs, leur profil annuel est la même tendance de celle de HAPs, qui augmente dans les périodes froides et baisse en périodes chaudes, tandis que les phénols, crésols et CPs ne montrent pas exactement les mêmes tendances que celles observées pour les NPs. Ceci dépend du site étudié, en effet sur le site CRO si les NPs augmentent pendant les périodes froides et diminuent pendant les périodes chaudes, c'est le contraire qui est observé sur le site BOT avec un profil en période chaude supérieur aux périodes froides, suggérant des émissions directes par des activités inhabituelles dans certaines périodes. Ces informations obtenues avec le SiC greffé confirment les capacités de cette mousse pour l'échantillonnage atmosphérique.

Quatrième, la comparaison de deux techniques passives et actives en utilisant la mousse SiC greffé, permet de confirmer les capacités de cette mousse comme PAS. Les résultats obtenus par deux méthodes sont cohérents avec le facteur de 0,3 à 2,6 pour 95% des composés recherchés.

## Références

- Adler, H., Sirén, H., 2014. Study on Dicarboxylic Acids in Aerosol Samples with Capillary Electrophoresis. *Journal of Analytical Methods in Chemistry* 2014, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2014/498168>
- Armstrong, J.L., Yost, M.G., Fenske, R.A., 2014. Development of a passive air sampler to measure airborne organophosphorus pesticides and oxygen analogs in an agricultural community. *Chemosphere* 111, 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.064>
- Association Robin des Bois (Ed.), 2016. Atlas de la France toxique. Arthaud, Paris.
- Barthel, P., Thuens, S., Shunthirasingham, C., Westgate, J.N., Wania, F., Radke, M., 2012. Application of XAD-resin based passive air samplers to assess local (roadside) and regional patterns of persistent organic pollutants. *Environ Pollut* 166, 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.03.026>
- Biterna, M., Voutsas, D., 2005. Polychlorinated biphenyls in ambient air of NW Greece and in particulate emissions. *Environment International* 31, 671–677. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.11.004>
- Bjoerseth, A., Ramdahl, T., 1985. Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons, volume 2, emission sources and recent progress in analytical chemistry. Marcel Dekker.

- Blanchard, M., Teil, M.J., Chevreuil, M., 2006. The Seasonal Fate of PCBs in Ambient Air and Atmospheric Deposition in Northern France. *J Atmos Chem* 53, 123–144. <https://doi.org/10.1007/s10874-006-1321-z>
- Blasco, M., Domeño, C., Nerín, C., 2006. Use of Lichens as Pollution Biomonitors in Remote Areas: Comparison of PAHs Extracted from Lichens and Atmospheric Particles Sampled in and Around the Somport Tunnel (Pyrenees). *Environ. Sci. Technol.* 40, 6384–6391. <https://doi.org/10.1021/es0601484>
- Cao, F., Zhang, S.-C., Kawamura, K., Liu, X., Yang, C., Xu, Z., Fan, M., Zhang, W., Bao, M., Chang, Y., Song, W., Liu, S., Lee, X., Li, J., Zhang, G., Zhang, Y.-L., 2017. Chemical characteristics of dicarboxylic acids and related organic compounds in PM<sub>2.5</sub> during biomass-burning and non-biomass-burning seasons at a rural site of Northeast China. *Environmental Pollution* 231, 654–662. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.045>
- Cecinato, A., Di Palo, V., Pomata, D., Tomasi Scianò, M.C., Possanzini, M., 2005. Measurement of phase-distributed nitrophenols in Rome ambient air. *Chemosphere* 59, 679–683. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.045>
- CITEPA, 2019. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – Format Secten.
- Chen, L., Peng, X., Huang, Y., Xu, Z., Mai, B., Sheng, G., Fu, J., Wang, X., 2009. Polychlorinated Biphenyls in the Atmosphere of an Urban City: Levels, Distribution, and Emissions. *Arch Environ Contam Toxicol* 57, 437–446. <https://doi.org/10.1007/s00244-009-9293-z>
- Chimjarn, S., Delhomme, O., Millet, M., 2021. Temporal Distribution and Gas/Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Atmosphere of Strasbourg, France. *Atmosphere* 12, 337. <https://doi.org/10.3390/atmos12030337>
- Chrysikou, L.P., Gemenetzi, P.G., Samara, C.A., 2009. Wintertime size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in the urban environment: Street- vs rooftop-level measurements. *Atmospheric Environment* 43, 290–300. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.048>
- Cui, S., Fu, Q., Guo, L., Li, Y.-F., Li, T., Ma, W., Wang, M., Li, W., 2016. Spatial–temporal variation, possible source and ecological risk of PCBs in sediments from Songhua River, China: Effects of PCB elimination policy and reverse management framework. *Marine Pollution Bulletin* 106, 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.018>
- Czaplicka, M., 2004. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. *Sci Total Environ* 322, 21–39. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.09.015>
- Delhomme, O., Morville, S., Millet, M., 2010. Seasonal and diurnal variations of atmospheric concentrations of phenols and nitrophenols measured in the Strasbourg area, France. *Atmospheric Pollution Research* 1, 16–22. <https://doi.org/10.5094/APR.2010.003>
- Farrar, N.J., Harner, T., Shoeib, M., Sweetman, A., Jones, K.C., 2005. Field Deployment of Thin Film Passive Air Samplers for Persistent Organic Pollutants: A Study in the Urban Atmospheric Boundary Layer. *Environ. Sci. Technol.* 39, 42–48. <https://doi.org/10.1021/es048907a>
- Fuller, E.N., Schettler, P.D., Giddings, J. Calvin., 1966. NEW METHOD FOR PREDICTION OF BINARY GAS-PHASE DIFFUSION COEFFICIENTS. *Ind. Eng. Chem.* 58, 18–27. <https://doi.org/10.1021/ie50677a007>
- Gouin, T., Harner, T., Blanchard, P., Mackay, D., 2005. Passive and Active Air Samplers as Complementary Methods for Investigating Persistent Organic Pollutants in the Great Lakes Basin. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9115–9122. <https://doi.org/10.1021/es051397f>

- Gouin, T., Wania, F., Ruepert, C., E. Castillo, L., 2008. Field Testing Passive Air Samplers for Current Use Pesticides in a Tropical Environment. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6625–6630. <https://doi.org/10.1021/es8008425>
- Grimmer, G., Jacob, J., Naujack, K.-W., 1983. Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils: Part 3. Inventory by GCGC/MS. — PAH in environmental materials. *Z. Anal. Chem.* 314, 29–36. <https://doi.org/10.1007/BF00476507>
- Grosjean, D., 1991. Atmospheric fate of toxic aromatic compounds. *Science of The Total Environment, An Honour Volume For Eric I. Hamilton* 100, 367–414. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(91\)90386-S](https://doi.org/10.1016/0048-9697(91)90386-S)
- Grosjean, Daniel., 1985. Reactions of o-cresol and nitroresol with nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) in sunlight and with ozone-nitrogen dioxide mixtures in the dark. *Environ. Sci. Technol.* 19, 968–974. <https://doi.org/10.1021/es00140a014>
- Guéguen, F., Stille, P., Millet, M., 2013. Optimisation and application of accelerated solvent extraction and flash chromatography for quantification of PCBs in tree barks and XAD-2 passive samplers using GC–ECD with dual columns. *Talanta* 111, 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.056>
- Guéguen, F., Stille, P., Millet, M., 2012. Persistent organic pollutants in the atmosphere from urban and industrial environments in the Rhine Valley: PCBs, PCDD/Fs. *Environmental science and pollution research international* 20. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1328-8>
- Hafner, W.D., Hites, R.A., 2003. Potential Sources of Pesticides, PCBs, and PAHs to the Atmosphere of the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3764–3773. <https://doi.org/10.1021/es034021f>
- Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., Rosenberg, B., 2004. Using Passive Air Samplers To Assess Urban–Rural Trends for Persistent Organic Pollutants. 1. Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4474–4483. <https://doi.org/10.1021/es040302r>
- Harrison, M.A.J., Barra, S., Borghesi, D., Vione, D., Arsene, C., Iulian Olariu, R., 2005. Nitrated phenols in the atmosphere: a review. *Atmospheric Environment* 39, 231–248. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.09.044>
- Hawthorne, S.B., Miller, D.J., Langenfeld, J.J., Krieger, M.S., 1992. PM-10 high-volume collection and quantitation of semi- and nonvolatile phenols, methoxylated phenols, alkanes, and polycyclic aromatic hydrocarbons from winter urban air and their relationship to wood smoke emissions. *Environ. Sci. Technol.* 26, 2251–2262. <https://doi.org/10.1021/es00035a026>
- Hayward, S.J., Gouin, T., Wania, F., 2010. Comparison of Four Active and Passive Sampling Techniques for Pesticides in Air. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3410–3416. <https://doi.org/10.1021/es902512h>
- Hazrati, S., Harrad, S., 2007. Calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for quantitative measurement of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): Factors influencing sampling rates. *Chemosphere* 67, 448–455. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.091>
- Ikemori, F., Uranishi, K., Sato, T., Fujihara, M., Hasegawa, H., Sugata, S., 2021. Time-resolved characterization of organic compounds in PM<sub>2.5</sub> collected at Oki Island, Japan, affected by transboundary pollution of biomass and non-biomass burning from Northeast China. *Science of The Total Environment* 750, 142183. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142183>
- Kawamura, K., Bikina, S., 2016. A review of dicarboxylic acids and related compounds in atmospheric aerosols: Molecular distributions, sources and transformation. *Atmospheric Research* 170, 140–160. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.11.018>
- Kawamura, K., Kasukabe, H., Barrie, L.A., 1996. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations. *Atmospheric Environment, Joint 8th CAGCP and 2nd IGAC Conference on Global Atmospheric Chemistry* 30, 1709–1722. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00395-9](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00395-9)

- Kawamura, Kimitaka., Kaplan, I.R., 1987. Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air. *Environ. Sci. Technol.* 21, 105–110. <https://doi.org/10.1021/es00155a014>
- Khalili, N.R., Scheff, P.A., Holsen, T.M., 1995. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment* 29, 533–542. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00275-P](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00275-P)
- Lévy, M., Al-Alam, J., Ridacker, C., Massemin, S., Millet, M., 2018. Use of XAD®-2 passive air samplers for monitoring environmental trends of PAHs, PCBs and pesticides in three different sites in Strasbourg and its vicinity (east of France). *Atmospheric Environment* 195, 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.09.052>
- Li, C.K., Kamens, R.M., 1993. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 27, 523–532. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90209-H](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90209-H)
- Li, J., Zhang, G., Guo, L., Xu, W., Li, X., Lee, C.S.L., Ding, A., Wang, T., 2007. Organochlorine pesticides in the atmosphere of Guangzhou and Hong Kong: Regional sources and long-range atmospheric transport. *Atmospheric Environment* 41, 3889–3903. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.12.052>
- Li, J., Zhang, G., Li, X.D., Qi, S.H., Liu, G.Q., Peng, X.Z., 2006. Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China. *Science of The Total Environment* 355, 145–155. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.02.042>
- Liaud, C., Schwartz, J.-J., Millet, M., 2017. Comparison of atmospheric concentrations of currently used pesticides between urban and rural areas during intensive application period in Alsace (France) by using XAD-2® based passive samplers. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 52, 458–465. <https://doi.org/10.1080/03601234.2017.1301756>
- Liu, B., Xue, Z., Zhu, X., Jia, C., 2017. Long-term trends (1990–2014), health risks, and sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the U.S. *Environmental Pollution* 220, 1171–1179. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.-2016.11.018>
- Liu, C., Wei, B.K., Bao, J.S., Wang, Y., Hu, J.C., Tang, Y.E., Chen, T., Jin, J., 2020. Polychlorinated biphenyls in the soil–crop–atmosphere system in e-waste dismantling areas in Taizhou: Concentrations, congener profiles, uptake, and translocation. *Environmental Pollution* 257, 113622. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113622>
- Liu, X., Zhang, G., Li, J., Yu, L.-L., Xu, Y., Li, X.-D., Kobara, Y., Jones, K.C., 2009. Seasonal Patterns and Current Sources of DDTs, Chlordanes, Hexachlorobenzene, and Endosulfan in the Atmosphere of 37 Chinese Cities. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1316–1321. <https://doi.org/10.1021/es802371n>
- Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A., Stephanou, E.G., 2002. Gas–particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmospheric Environment* 36, 4023–4035. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00362-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00362-X)
- Manoli, E., Kouras, A., Samara, C., 2004. Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere* 56, 867–878. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.013>
- Martos, P.A., Pawliszyn, J., 1999. Time-Weighted Average Sampling with Solid-Phase Microextraction Device: Implications for Enhanced Personal Exposure Monitoring to Airborne Pollutants. *Anal. Chem.* 71, 1513–1520. <https://doi.org/10.1021/ac981028k>
- Meijer, S.N., Shoeib, M., Jantunen, L.M.M., Jones, K.C., Harner, T., 2003. Air–Soil Exchange of Organochlorine Pesticides in Agricultural Soils. 1. Field Measurements Using a Novel in Situ Sampling Device. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1292–1299. <https://doi.org/10.1021/es020540r>

- Montero, L., Vasconcellos, P.C., Souza, S.R., Pires, M.A.F., Sánchez-Ccoyllo, O.R., Andrade, M.F., Carvalho, L.R.F., 2001. Measurements of Atmospheric Carboxylic Acids and Carbonyl Compounds in São Paulo City, Brazil. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3071–3081. <https://doi.org/10.1021/es001875g>
- Montone, R.C., Taniguchi, S., Weber, R.R., 2003. PCBs in the atmosphere of King George Island, Antarctica. *Science of The Total Environment* 308, 167–173. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00649-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00649-6)
- Motelay-Massei, A., Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., Rosenberg, B., 2005. Using Passive Air Samplers To Assess Urban–Rural Trends for Persistent Organic Pollutants and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. 2. Seasonal Trends for PAHs, PCBs, and Organochlorine Pesticides. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5763–5773. <https://doi.org/10.1021/es0504183>
- Narukawa, M., Kawamura, K., Takeuchi, N., Nakajima, T., 1999. Distribution of dicarboxylic acids and carbon isotopic compositions in aerosols from 1997 Indonesian forest fires. *Geophysical Research Letters* 26, 3101–3104. <https://doi.org/10.1029/1999GL010810>
- Persoon, C., Hornbuckle, K.C., 2009. Calculation of passive sampling rates from both native PCBs and depuration compounds in indoor and outdoor environments. *Chemosphere* 74, 917–923. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.10.011>
- Pio, C.A., Alves, C.A., Duarte, A.C., 2001. Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area. *Atmospheric Environment* 35, 1365–1375. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00391-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00391-5)
- Pozo, K., Harner, T., Lee, S.C., Sinha, R.K., Sengupta, B., Loewen, M., Geethalakshmi, V., Kannan, K., Volpi, V., 2011. Assessing seasonal and spatial trends of persistent organic pollutants (POPs) in Indian agricultural regions using PUF disk passive air samplers. *Environmental Pollution* 159, 646–653. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.09.025>
- Pozo, K., Harner, T., Lee, S.C., Wania, F., Muir, D.C.G., Jones, K.C., 2009. Seasonally Resolved Concentrations of Persistent Organic Pollutants in the Global Atmosphere from the First Year of the GAPS Study. *Environ. Sci. Technol.* 43, 796–803. <https://doi.org/10.1021/es802106a>
- Pozo, K., Harner, T., Shoeib, M., Urrutia, R., Barra, R., Parra, O., Focardi, S., 2004. Passive-Sampler Derived Air Concentrations of Persistent Organic Pollutants on a North–South Transect in Chile. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6529–6537. <https://doi.org/10.1021/es049065i>
- Pozo, Karla, Harner, T., Rudolph, A., Oyola, G., Estellano, V.H., Ahumada-Rudolph, R., Garrido, M., Pozo, Katerine, Mabilia, R., Focardi, S., 2012. Survey of persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of rural, urban and industrial areas of Concepción, Chile, using passive air samplers. *Atmospheric Pollution Research* 3, 426–434. <https://doi.org/10.5094/APR.2012.049>
- Prest, H.F., Jacobson, L.A., Huckins, J.N., 1995. Passive sampling of water and coastal air via semipermeable membrane devices. *Chemosphere* 30, 1351–1361. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00027-6](https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00027-6)
- Qiu, X., Zhu, T., Yao, B., Hu, J., Hu, S., 2005. Contribution of Dicolfol to the Current DDT Pollution in China. *Environ. Sci. Technol.* 39, 4385–4390. <https://doi.org/10.1021/es050342a>
- Qu, C., Albanese, S., Chen, W., Lima, A., Doherty, A.L., Piccolo, A., Arienzo, M., Qi, S., De Vivo, B., 2016. The status of organochlorine pesticide contamination in the soils of the Campanian Plain, southern Italy, and correlations with soil properties and cancer risk. *Environmental Pollution* 216, 500–511. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.089>
- Qu, C., Albanese, S., Lima, A., Hope, D., Pond, P., Fortelli, A., Romano, N., Cerino, P., Pizzolante, A., De Vivo, B., 2019. The occurrence of OCPs, PCBs, and PAHs in the soil, air, and bulk deposition of the Naples metropolitan area, southern Italy: Implications for sources and environmental processes. *Environment International* 124, 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.031>

- Qu, C., Xing, X., Albanese, S., Doherty, A., Huang, H., Lima, A., Qi, S., De Vivo, B., 2015. Spatial and seasonal variations of atmospheric organochlorine pesticides along the plain-mountain transect in central China: Regional source vs. long-range transport and air–soil exchange. *Atmospheric Environment* 122, 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.008>
- Ragab, S., El Sikaily, A., El Nemr, A., 2016. Concentrations and sources of pesticides and PCBs in surficial sediments of the Red Sea coast, Egypt. *The Egyptian Journal of Aquatic Research* 42, 365–374. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2016.09.007>
- Ravindra, K., Sokhi, R., Vangrieken, R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42, 2895–2921. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>
- Sanderson, E.G., Raqbi, A., Vyskocil, A., Farant, J.-P., 2004. Comparison of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon profiles in different regions of Canada. *Atmospheric Environment* 38, 3417–3429. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.03.026>
- Scheyer, A., Graeff, C., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M., 2005. Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France). *Chemosphere* 58, 1517–1524. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.013>
- Schummer, C., Mothiron, E., Appenzeller, B.M.R., Rizet, A.-L., Wennig, R., Millet, M., 2010a. Temporal variations of concentrations of currently used pesticides in the atmosphere of Strasbourg, France. *Environmental Pollution* 158, 576–584. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.08.019>
- Schummer, C., Mothiron, E., Appenzeller, B.M.R., Wennig, R., Millet, M., 2010b. Gas/particle partitioning of currently used pesticides in the atmosphere of Strasbourg (France). *Air Qual Atmos Health* 3, 171–181. <https://doi.org/10.1007/s11869-010-0065-8>
- Schummer, C., Sadiki, M., Mirabel, P., Millet, M., 2006. Analysis of t-Butyldimethylsilyl Derivatives of Chlorophenols in the Atmosphere of Urban and Rural Areas in East of France. *Chroma* 63, 189–195. <https://doi.org/10.1365/s10337-006-0721-1>
- Schummer, C., Tuduri, L., Briand, O., Appenzeller, B.M., Millet, M., 2012. Application of XAD-2 resin-based passive samplers and SPME-GC-MS/MS analysis for the monitoring of spatial and temporal variations of atmospheric pesticides in Luxembourg. *Environ Pollut* 170, 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.05.025>
- Shen, L., Wania, F., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Bidleman, T.F., 2005. Atmospheric Distribution and Long-Range Transport Behavior of Organochlorine Pesticides in North America. *Environ. Sci. Technol.* 39, 409–420. <https://doi.org/10.1021/es049489c>
- Shoeib, M., Harner, T., 2002. Characterization and Comparison of Three Passive Air Samplers for Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4142–4151. <https://doi.org/10.1021/es020635t>
- Sicre, M.A., Marty, J.C., Saliot, A., Aparicio, X., Grimalt, J., Albaiges, J., 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin. *Atmospheric Environment* (1967) 21, 2247–2259. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(87\)90356-8](https://doi.org/10.1016/0004-6981(87)90356-8)
- Simcik, M.F., Eisenreich, S.J., Liroy, P.J., 1999. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment* 33, 5071–5079. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00233-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00233-2)
- Tasdemir, Y., Vardar, N., Odabasi, M., Holsen, T.M., 2004. Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago. *Environmental Pollution* 131, 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.02.031>
- Tian, F., Chen, J., Qiao, X., Wang, Z., Yang, P., Wang, D., Ge, L., 2009. Sources and seasonal variation of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Dalian, China: Factor analysis with non-negative constraints combined with local source fingerprints. *Atmospheric Environment* 43, 2747–2753. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.037>

- Tomaz, S., Shahpoury, P., Jaffrezo, J.-L., Lammel, G., Perraudin, E., Villenave, E., Albinet, A., 2016. One-year study of polycyclic aromatic compounds at an urban site in Grenoble (France): Seasonal variations, gas/particle partitioning and cancer risk estimation. *Science of The Total Environment* 565, 1071–1083. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.137>
- Tsapakis, M., Stephanou, E.G., 2005. Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution. *Environmental Pollution* 133, 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.05.012>
- Tuduri, L., Millet, M., Briand, O., Montury, M., 2012. Passive air sampling of semi-volatile organic compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 31, 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.08.007>
- Turgut, C., Mazmanci, M.A., Mazmanci, B., Yalçın, M., Karakuş, P.K., Atatanir, L., Keski, M., Henkelmann, B., Pfister, G., Schramm, K.-W., 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined by pine needles and semipermeable membrane devices along an altitude profile in Taurus Mountains, Turkey. *Environ Sci Pollut Res* 24, 7077–7087. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8363-4>
- US EPA, 1979. United States Environmental Protection Agency [Online] Available at <https://www3.epa.gov/>
- US EPA, 1999. United States Environmental Protection Agency [Online] Available at <https://www3.epa.gov/>
- Van drooge, B.L., Grimalt, J.O., Booij, K., Camarero, L., Catalan, J., 2005. Passive sampling of atmospheric organochlorine compounds by SPMDs in a remote high mountain area. *Atmospheric Environment* 39, 5195–5204. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.05.020>
- Vuong, Q.T., Kim, S.-J., Nguyen, T.N.T., Thang, P.Q., Lee, S.-J., Ohura, T., Choi, S.-D., 2020. Passive air sampling of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the largest industrial city in Korea: Spatial distributions and source identification. *Journal of Hazardous Materials* 382, 121238. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121238>
- Wang, D., Yang, M., Jia, H., Zhou, L., Li, Y., 2008. Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and air of Dalian areas, China: an assessment of soil–air exchange. *J. Environ. Monit.* 10, 1076–1083. <https://doi.org/10.1039/B805840G>
- Wang, S., Salamova, A., Hites, R.A., Venier, M., 2018. Spatial and Seasonal Distributions of Current Use Pesticides (CUPs) in the Atmospheric Particulate Phase in the Great Lakes Region. *Environ. Sci. Technol.* 52, 6177–6186. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00123>
- Wang, S., Salamova, A., Venier, M., 2021. Occurrence, Spatial, and Seasonal Variations, and Gas–Particle Partitioning of Atmospheric Current-Use Pesticides (CUPs) in the Great

## Conclusion générale et perspectives

Les études sur les composés organiques semi-volatils (COSVs) ont augmenté en raison de l'apparition de ces composés dans l'environnement et les effets graves sur la santé qu'ils peuvent causer. Les COSVs se composent de plusieurs familles de composés, comme les HAPs, les PCBs, les pesticides organochlorés (OCP) et non organochloré, les phénols, les acides et les amines aromatiques, et leurs sources d'émissions dans l'atmosphère sont les activités anthropique et biogéniques : la combustion de carburant, de charbon et de bois, l'activité liée de secteur industriel et les activités du secteur agricole. Les concentrations de ces composés dans l'atmosphère sont souvent à l'état de traces, il est donc nécessaire avoir des méthodes d'analyses très efficaces ainsi que des méthodes d'échantillonnage capables de bien piéger les divers types de composés aux propriétés très variables.

Ces travaux avaient pour objectif de développer une méthode analytique multi-résidus permettant l'analyse d'un large éventail de polluants par un seul procédé d'extraction et un seul échantillon. Ensuite, d'appliquer cette méthode sur des échantillons collectés à l'aide de capteurs passifs afin d'améliorer l'évaluation de la pollution environnementale de manière fiable et à un moindre coût.

La mousse NMC@SIC<sup>®</sup> est été utilisée comme un nouveau matériau alternatif pour l'échantillonnage passif pour les composés organiques semi-volatiles dans l'air. Cette mousse SiC a été choisie grâce à sa résistance élevée permettant une réutilisation et grâce au greffage avec une couche de carbone dopée à l'azote permettant d'augmenter la surface spécifique ( $> 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), il est possible d'adsorber un grand nombre de polluant en phase gazeuse. De plus, comme le composite mélangé présente des porosités donnant des sites de densité élevée, il permet de mieux piéger les composés à haut moléculaire en phase particulaire. En outre, sa moindre hydrophobicité comparée à la mousse PUF et XAD-2 lui permet de mieux capter les composés polaires.

Dans la partie analytique, un couplage entre l'extraction ASE, SPE et SPME a été mis au point. Cette méthode avait déjà été développée et validée une fois dans le cadre d'une étude précédente au laboratoire mais elle a été adaptée et optimisée aux impératifs de notre étude qu'elle puisse extraire et analyser un panel plus important de molécules. (HAPs, PCBs, OCPs, pesticides, phénols...). Le couplage des techniques d'extraction ASE, SPE et SPME permet de réduire le temps d'analyse et la quantité de solvants d'extractions. La SPE permet de concentrer l'échantillon après l'extraction par l'ASE, ce qui évite d'évaporer l'échantillon avec un évaporateur rotatif et ainsi de risquer des pertes de molécules volatiles. La double concentration se fait par la SPME, qui est une étape de concentration et d'injection en une seule étape. Cette technique permet d'atteindre des limites de détection très faibles.

Plus que 300 composés ont été ciblés par cette méthode appartenant à plusieurs familles de composés aux propriétés physico-chimiques très différentes. Il n'a donc pas été possible de procéder à une seule injection en chromatographie. L'analyse a donc été réalisée par plusieurs injections des molécules dans les systèmes chromatographiques en fonction des familles chimiques. Ainsi, une séquence d'analyse des HAPs, PCBs et OCPs en SPME-GC-MS/MS, deux séquences d'analyse pour les pesticides : une pour les composés volatiles en SPME-GC-MS/MS et l'autre pour les composés moins volatiles en HPLC-MS/MS, une séquence pour les amines en SPME-GC-SIM, une séquence pour les phénols en SPME-GC-SIM et une séquence pour les acides injectés en liquide en GC-SIM ont été mise en place. Pour gagner du temps deux GC ont été utilisés, l'un connecté avec une trappe à ions pour analyser en mode MS/MS, et l'autre connecté à un quadipôle pour analyser en mode SIM. Pour les composés analysés en mode SIM, le nombre de composés dans chaque séquence n'est

pas très élevé et il ne présente pas le signal de pic parasite, donc la sensibilité de SIM est suffisante pour les analyses. De plus, les composés polaires comme les phénols et les acides, ont nécessité une dérivation avant leur analyse en GC-MS. La dérivation permet d'augmenter leurs volatilités et aussi baisser leurs polarités. Dans notre cas, le *M*tBSTFA a été choisi comme agent de dérivation, cette réaction permet de substituer un groupement *t*-butyldiméthylsilyl dans la molécule. Ce composé dérivé peut facilement perdre un fragment de  $M = 57$  pendant l'ionisation par EI, donc la  $m/z$  détecté correspond au fragment  $[M-57]^+$  ce qui est le fragment majeur avec une intensité de 100%. Après l'optimisation de tous les paramètres pour toutes les étapes, la méthode développée est validée avec des LODs et LOQs très faibles, les différentes molécules ont pu être quantifiées jusqu'à 0,001 ng/échantillon.

Les échantillonnages d'air ont été effectués pendant environ un an et demi sur 6 sites aux typologies différentes ; urbains, suburbains et rural pendant une période allant de juin 2018 au début mars 2020. En parallèle d'échantillonneur passif, des échantillonneurs actifs ont été placés à côté, ce qui permet de déterminer les débits d'échantillonnage des PAS après le prélèvement.

Les prélèvements effectués, ont permis de déterminer les débits d'échantillonnage des mousses SiC, en utilisant la méthode de la comparaison entre les données des PAS et les données obtenues avec les échantillonneurs actifs. Les débits sont cohérents et comparables avec ceux publiés pour la mousse PUF et la résine XAD-2 même si pour la mousse SiC, ils semblent être un peu plus élevés que pour les deux autres matériaux. Les débits obtenus pour environ 10-20 % des composés sont très élevés, ce qui peut-être expliqué par le fait que les mousses utilisées n'étaient pas adaptées à l'échantillonnage actif. Dans certaines conditions environnementales, les larges la forte porosité et les larges alvéoles pouvaient à l'air pompé de les traverser trop facilement, ce qui empêche une adsorption efficace des molécules pendant l'échantillonnage.

Les débits obtenus ont été utilisés pour convertir les concentrations en ng/échantillon en concentrations en  $\text{ng m}^{-3}$ . Les prélèvements effectués, ont montré les efficacités de rétention d'un grand nombre de composés. Une grande partie des composés ciblés a été détecté dans l'atmosphère, tels que les HAP légers et HAP lourds, les PCB, les composés plus volatils comme les pesticides et les composés polaires comme les phénols et les mono et diacides. De plus, les campagnes ont montré les variations de tendance de la concentration sur chaque site étudié, ce qui a permis d'attribuer les sources principales d'émission de polluants vers l'atmosphère pour chaque site. Les sites urbains sont généralement les plus concentrés pour l'ensemble de composés par rapport aux sites suburbains et rural du fait de la grande densité de population et du trafic automobile autour de ce site. Les sources globales pour l'ensemble des composés sont les émissions suite aux processus de combustion, donc plus la population dans un site est dense, plus les activités liées aux émissions se produisent. En outre, les campagnes ont été exploitées sur une longue durée permettant l'étude des tendances de la variation de concentration en fonction des périodes temporelles ou saisonnières. Ces résultats permettent de mettre en évidence la relation entre la température et la concentration en composés, d'estimer les sources principales émis par ces composés pendant ces périodes. Ainsi, les pesticides ont pu être associés aux activités agricoles ou aux activités humaines. Il a aussi été possible de déterminer des sources locales ou des sources provenant de transport à long distance ou d'estimer les sources secondaires comme l'oxydation photochimique pour les diacides par exemple. La comparaison de la concentration moyenne annuelle des deux méthodes PAS et AAS, les rapports entre  $C_{\text{PAS}}/C_{\text{AAS}}$  indiquent que les deux méthodes sont cohérentes et comparables avec le rapport inférieur de 2,5 ce qui est une valeur acceptable. Les deux méthodes peuvent être utilisées indépendamment.

D'après l'ensemble de résultats obtenus, l'efficacité de la mousse NMC@SiC<sup>®</sup> comme PAS est satisfaisant, donc cette mousse peut être utilisée comme échantillonneur passif. Cependant, avant que cette mousse puisse devenir un échantillonneur passif répandu, il faut encore tester plusieurs paramètres. Le premier paramètre, le plus important, est le débit d'échantillonnage en utilisant la méthode comparaison directe entre le PAS et l'AAS avec des mousses d'autres porosités. En effet, la mousse avec 30 ppi est très bien adaptée pour le PAS, mais est moins adaptée pour l'AAS. Pour déterminer la mousse adapté pour l'AAS, il faut peut être exploité la mousse 30 ppi comme PAS et à côté des autres SiC avec un plus grand nombre de porosité (35 ppi ou 40 ppi) pour l'AAS. Quand on obtiendra des mousses parfaitement adaptées pour l'AAS, on pourra les utiliser en parallèle pour déterminer les débits. Pour le prélèvement dont l'objectif sera de mesurer les débits, il faudra exploiter plusieurs et différentes conditions environnementales permettant d'identifier les conditions qui vont influencer sur les débits. De plus, leur capacité d'adsorption doit être testée, en traçant la droite d'accumulation entre le volume l'air prélevé en fonction de la durée de prélèvement, ce qui peut permettrad'obtenir le débit (pente de zone linéaire) et également de trouver la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre pour chaque composé.

## Annexes

Annexe I : Données analysées pour des HAPs, PCBs et OCPs

Annexe II : Données analytiques pour des pesticides analysés en GC-MS/MS

Annexe III : Données analytiques pour des pesticides analysés en HPLC-MS/MS

Annexe IV : Tableau de synthèse des résultats du développement analytique pour des phénols

Annexe V : Tableau de synthèse des résultats du développement analytique pour des acides

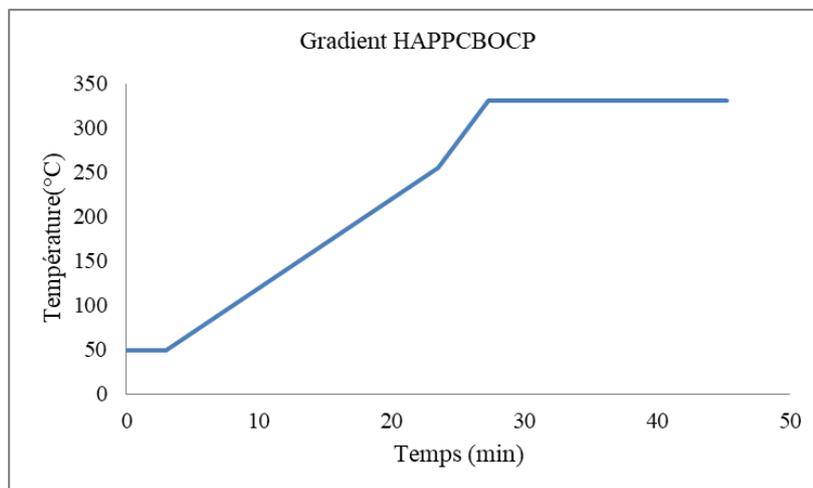
Annexe VI : Tableau de synthèse des résultats du développement analytique pour des amine

Annexe VII : Concentrations atmosphériques moyennes annuelles en utilisant la mousse SiC comme PAS et AAS-LVS pour les pesticides

## Annexe I : Données analysées pour des HAPs, PCBs et OCPs

### Annexe I.1 : Gradient de température pour des HAPs, PCBs et OCPs

Pour l'analyse des pesticides, un Thermo Scientific Trace chromatographe en phase gazeuse couplé à une masse système de spectrométrie (ITQ 700) a été utilisé, et l'injection a été effectuée en mode splitless 3 min à 280°C. L'injection de l'échantillon s'est faite par voie SPME avec la fibre PDMS. La colonne chromatographique utilisée est une colonne Optima® XLB capillary (30 m × 0.25 mm. 0.25 µm).



### Annexe I.2 : Ions caractéristiques choisis et temps de rétentions des HAPs, PCBs et OCPs (1)

Composé	Types	Ion parent	Ions fils	EC (V)	Tr (min)
Naphtalène-d8	EI	136	108/132	1,5	12,05
Naphtalène	HAP	128	102/126	1,2	12,10
Acenaphène	HAP	153	150/151	1,3	16,54
Acenaphène-d10	EI	164	152/154	1,9	16,46
Fluorene	HAP	165	163/139	1,2	17,77
α-HCH	OCP	183	147/109	1,5	19,14
Hexachlorobenzene	OCP	284	249/214	1,55	19,31
PCB 18	PCB	256	186/221	1,4	19,84
γ-HCH	OCP	183	147/109	1,4	19,90
Phenanthrène-d10	EI	188	160/184	1,8	20,24
Phenanthrène	HAP	178	152/176	1,2	20,32
Anthracène	HAP	178	152/176	1,2	20,49
β-HCH	OCP	183	147/109	1,4	20,63
PCB 31	PCB	256	186/150	1,7	21,04
PCB 28	PCB	256	186/150	1,7	21,09
δ-HCH	OCP	183	147/109	1,5	21,15
Heptachlore	OCP	272	235/237	1,4	21,19
PCB 52	PCB	292	257/220	1,9	21,67
Aldrine	OCP	263	191/227	1,8	21,98

Continue : Ions caractéristiques choisis et temps de rétentions des HAPs, PCBs et OCPs (2)

Composé	Types	Ion parent	Ions fils	EC (V)	Tr (min)
PCB 44	PCB	292	257/220	1,90	22,07
Heptachlore epoxyde B	OCP	353	253/317	1,35	22,82
Heptachlore epoxyde A	OCP	183	155/119	1,50	22,93
PCB 70	PCB	292	220/185	1,90	23,01
o,p'-DDE	OCP	246	176/150	1,82	23,35
Fluoranthrène	HAP	202	200	1,30	23,26
PCB101	PCB	326	254/291	1,60	23,40
Transchlordane	OCP	373	301/264	1,30	23,60
alpha-endosulfan	OCP	241	170/204	1,70	24,10
Cischlordane	OCP	373	301/337	1,40	23,69
Pyrene	HAP	202	200/201	1,20	23,81
p,p'-DDE	OCP	246	176/150	1,82	23,96
Dieldrine	OCP	279	241/206	1,60	24,11
o,p'-DDD	OCP	235	199/165	1,40	24,13
PCB 81	PCB	292	220/185	2,10	24,15
PCB 149	PCB	360	288/325	1,80	24,40
p,p'-DDT	OCP	235	165/199	1,40	24,63
PCB 123	PCB	326	254/235	1,60	24,57
PCB 118	PCB	326	254/235	1,60	24,66
p,p'-DDD	OCP	235	165/199	1,40	24,85
PCB 114	PCB	326	254/235	1,60	24,82
PCB 153	PCB	360	288/325	1,80	24,88
β-endosulfan	OCP	195	159/123	1,80	25,69
PCB 105	PCB	326	256/254	2,00	25,06
PCB 138	PCB	360	325/288	2,00	25,30
o,p'-DDT	OCP	235	199/165	1,40	25,30
PCB 126	PCB	326	254/256	2,00	25,62
PCB 167	PCB	360	290/288	2,00	25,76
PCB181	PCB	396	324/361	1,80	25,81
Metoxychlore	OCP	227	212/169	1,45	25,93
PCB 156	PCB	360	288/325	2,15	26,07
PCB 157	PCB	360	288/325	2,15	26,10
PCB 180	PCB	396	361/324	1,80	26,17

Continue : Ions caractéristiques choisis et temps de rétentions des HAPs, PCBs et OCPs (3)

Composé	Types	Ion parent	Ions fils	EC (V)	Tr (min)
Chrysene-d12	EI	240	212/236	1,8	26,32
Benzo(a)anthracène	HAP	228	226/202	1,2	26,30
Chrysene	HAP	228	226/202	1,2	26,37
PCB 169	PCB	360	290//218	1,8	26,60
PCB 189	PCB	396	324/361	2,1	26,95
Benzo(b)fluoranthrene	HAP	252	250/226	1,3	27,90
Benzo(k)fluoranthrene	HAP	252	250/226	1,3	28,00
Benzo(e)pyrène	HAP	252	250/226	1,3	28,35
Benzo(a)pyrène	HAP	252	250/226	1,3	28,45
perylène-d12	EI	264	135/152	1,8	28,62
Dibenzo(a,h)anthracène	HAP	278	276	1,5	30,77
Indenol(1,2,3)pyrène	HAP	276	274	1,4	30,82
Benzo(g,h,i)perylène	HAP	276	274	1,4	31,51

Annexe I.3 : Tableau de synthèse des résultats du développement analytique pour des HAPs

Composé	Equation	R <sup>2</sup>	Rendement (%)	CV (%)	LOD(ng)	LOQ(ng)	LOD(pg m <sup>3</sup> )	LO(pg m <sup>3</sup> )
Naphtalene	$Y = 0,0120393 + 0,00182795 * X$	0,9987	93	2	0,13	0,4	0,3	1,1
Acenaphtene	$Y = 0,00089661 + 0,00658745 * X$	0,9986	91	9	0,14	0,5	0,4	1,2
Fluorene	$Y = 0,000206955 + 0,000623468 * X$	0,9960	98	7	0,12	0,4	0,3	1,0
Phenanthrene	$Y = 0,0276099 + 0,00212632 * X$	0,9988	81	8	0,07	0,2	0,2	0,6
Anthracene	$Y = 0,00186854 + 0,000369864 * X$	0,9975	89	11	0,21	0,7	0,6	1,8
Fluoranthrene	$Y = 0,0247381 + 0,000903897 * X + 8,69843e-007 * X^2$	0,9996	87	14	0,14	0,5	0,4	1,2
Pyrene	$Y = 0,00593235 + 0,000984052 * X$	0,9944	83	7	0,11	0,4	0,3	1,0
Benzo(a)anthracene/Chrysene	$Y = 0,0417769 + 0,000369271 * X$	0,9970	88	6	0,15	0,5	0,4	1,3
Benzo(b)/(k) fluoranthrene	$Y = 0,150874 + 0,00671796 * X + 1,27281e-005 * X^2$	0,9964	76	9	0,06	0,2	0,2	0,6
Benzo(e)pyrene	$Y = 0,062159 + 0,00406214 * X$	0,9931	97	20	0,15	0,5	0,4	1,3
Benzo(a)pyrene	$Y = 0,00119936 + 0,000443787 * X - 3,24447e-007 * X^2$	0,9949	95	20	0,23	0,8	0,6	2,0
Dibenzo(a,h)anthracene	$Y = 0,000383409 + 2,58886e-006 * X + 4,63455e-010 * X^2$	0,9976	72	16	5,00	16,7	12,9	43,1
Indenol(1,2,3)pyrene	$Y = 0,00088619 * X + 9,765916e-006 * X^2$	0,9984	69	15	11,16	36,8	28,9	95,3
Benzo(g,h,i)perylene	$Y = 0,00993207 + 6,54477e-005 * X + 5,83507e-008 * X^2$	0,9944	73	13	6,25	20,8	16,2	53,9

Annexe I.4 : Tableau de synthèse des résultats du développement analytique pour des PCBs

Composé	Equation	R <sup>2</sup>	Rendement (%)	CV (%)	LOD(ng)	LOQ(ng)	LOD(pg m <sup>3</sup> )	LO(pg m <sup>3</sup> )
PCB 18	Y = 0,00301789+0,00131041*X	R <sup>2</sup> = 0,9954	101	22	0,03	0,09	0,07	0,23
PCB 28/PCB32	Y = 0,00802475+0,00243033*X-7,49163e-007*X <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> = 0,9983	103	2	0,03	0,10	0,08	0,26
PCB 52	Y = 0,00363177+0,000569955*X	R <sup>2</sup> = 0,9983	105	8	0,03	0,10	0,08	0,26
PCB 44	Y = 0,00239389+0,000624677*X	R <sup>2</sup> = 0,9971	97	16	0,08	0,28	0,22	0,72
PCB 70	Y = 0,000832186+0,000948976*X-2,6251e-006*X <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> = 0,9996	85	19	0,04	0,13	0,10	0,34
PCB 81	Y = 0,000106585+0,000753901*X	R <sup>2</sup> = 0,9945	81	20	0,05	0,17	0,13	0,45
PCB101	Y = 6,23685e-005+0,0001724*X	R <sup>2</sup> = 0,9955	95	27	0,04	0,14	0,10	0,35
PCB 105	Y = 0,00193678+0,000769966*X-3,90477e-007*X <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> = 0,9958	92	26	0,06	0,21	0,17	0,55
PCB 126	Y = 0,00383989+0,000134017*X	R <sup>2</sup> = 0,9947	98	19	0,07	0,24	0,18	0,62
PCB 123	Y = 0,00182178+0,000265966*X+1,02323e-006*X <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> = 0,9976	96	9	0,07	0,25	0,19	0,64
PCB 118	Y = 0,00221511+0,00111391*X	R <sup>2</sup> = 0,9995	88	9	0,02	0,05	0,04	0,14
PCB 114	Y = 0,00229611+0,00228329*X+2,5567e-005*X <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> = 0,9977	101	8	0,02	0,08	0,06	0,20
PCB 149	Y = 0,000879473+0,000190833*X	R <sup>2</sup> = 0,9902	89	9	0,06	0,21	0,16	0,55
PCB 153	Y = 0,0394826+0,0286521*X	R <sup>2</sup> = 0,9893	84	15	0,07	0,23	0,18	0,60
PCB 138	Y = 0,000390056+0,000147817*X	R <sup>2</sup> = 0,9932	93	19	0,02	0,05	0,04	0,13
PCB 167	Y = 0,00346794+0,00613764*X	R <sup>2</sup> = 0,9947	94	18	0,06	0,20	0,15	0,51
PCB 156/157	Y = 0,00350932+0,0003336*X+1,92063e-006*X <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> = 0,9937	86	12	0,01	0,05	0,04	0,13
PCB 180	Y = 0,0196116+0,00191003*X+1,63147e-005*X <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> = 0,9989	81	25	0,06	0,20	0,16	0,53
PCB 169	Y = 0,0634316+0,00507136*X+2,72372e-005*X <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> = 0,9995	70	26	0,06	0,20	0,16	0,52
PCB 189	Y = 0,00101473+8,45345e-006*X+2,22787e-008*X <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> = 0,9930	79	20	0,06	0,19	0,15	0,49

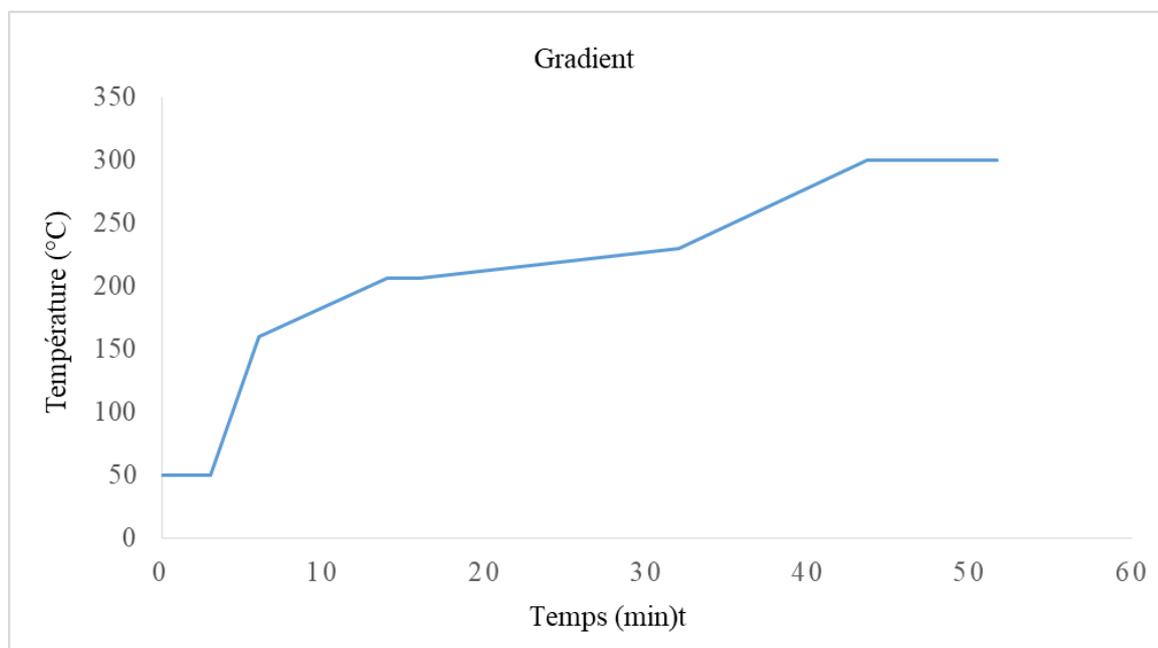
Annexe I.5 : Tableau de synthèse des résultats du développement analytique pour des OCPs

Composé	Equation	R <sup>2</sup>	Rendement (%)	CV (%)	LOD(ng)	LOQ(ng)	LOD(pg m <sup>3</sup> )	LO(pg m <sup>3</sup> )
α-HCH	Y = 0,00945499+0,000762093*X	R <sup>2</sup> = 0,9990	89	9	0,03	0,11	0,09	0,29
Hexachlorobenzene	Y = 0,00258109+0,000418814*X	R <sup>2</sup> = 0,9983	103	16	0,08	0,26	0,20	0,66
γ-HCH	Y = 5,25104e-005+0,000142165*X	R <sup>2</sup> = 0,9976	81	4	0,13	0,43	0,34	1,13
β-HCH	Y = 0,000172957+4,30096e-005*X	R <sup>2</sup> = 0,9979	97	13	0,18	0,59	0,46	1,52
δ-HCH	Y = 8,95985e-005+1,30759e-005*X+1,10501e-008*X <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> = 0,9968	96	19	0,30	1,00	0,78	2,59
Heptachlore	Y = 1,17597e-005+6,97489e-006*X	R <sup>2</sup> = 0,9959	85	28	0,93	3,09	2,40	7,99
Aldrine	Y = 0,000155913+4,51663e-005*X	R <sup>2</sup> = 0,9983	89	21	0,19	0,62	0,48	1,60
Heptachlore epoxyde B	Y = -3,67256e-005+5,81527e-005*X	R <sup>2</sup> = 0,9978	82	27	1,79	5,97	4,63	15,44
Heptachlore epoxyde A	Y = 0,000555223+0,000112056*X	R <sup>2</sup> = 0,9942	87	14	0,50	1,67	1,29	4,31
o,p'-DDE	Y = 0,00347816+0,000750642*X	R <sup>2</sup> = 0,9931	91	18	0,06	0,19	0,15	0,49
Transchlordan	Y = 6,47615e-005+0,000461317*X	R <sup>2</sup> = 0,9947	86	29	0,09	0,30	0,24	0,78
a-endosulfan	Y = -7,25009e-005+3,7695e-005*X	R <sup>2</sup> = 0,9953	84	31	0,27	0,89	0,69	2,31
Cischlordan	Y = 0,00288868+0,000109998*X-4,83047e-008*X <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> = 0,9959	61	36	0,10	0,34	0,27	0,89
p,p'-DDE	Y = 0,0409248+0,000802057*X+9,37689e-007*X <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> = 0,9979	95	27	0,09	0,30	0,24	0,79
Dieldrine	Y = 9,5982e-005+5,02573e-005*X+1,08409e-007*X <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> = 0,9950	98	23	0,23	0,77	0,60	1,99
o,p'-DDD	Y = 0,00919072+0,00119643*X	R <sup>2</sup> = 0,9900	81	11	0,03	0,11	0,09	0,29
p,p'-DDT	Y = 0,00421217+0,000986657*X-2,57792e-007*X <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> = 0,9964	80	20	0,06	0,20	0,15	0,51
p,p'-DDD	Y = 0,00851566+0,00143743*X	R <sup>2</sup> = 0,9955	86	23	0,04	0,12	0,10	0,32
β-endosulfan	Y = -5,38898e-005+9,38683e-005*X	R <sup>2</sup> = 0,9944	84	26	0,06	0,21	0,16	0,54
o,p'-DDT	Y = 0,00355651+0,000496471*X	R <sup>2</sup> = 0,9990	89	6	0,08	0,27	0,21	0,69
Metoxychlore	Y = 0,00350482+0,000632308*X+2,33304e-007*X <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> = 0,9975	91	26	0,03	0,10	0,08	0,26

## Annexe II : Données analytiques pour des pesticides analysés en GC-MS/MS

### Annexe II.1 : Gradient de température pour des pesticides

Pour l'analyse des pesticides, un Thermo Scientific Trace chromatographe en phase gazeuse couplé à une masse système de spectrométrie (ITQ 700) a été utilisé, et l'injection a été effectuée en mode splitless 3 min à 250°C. L'injection de l'échantillon s'est faite par voie SPME avec la fibre PA. La colonne chromatographique utilisée est une colonne Optima® XLB capillary (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm).



Annexe II.2 : Ions caractéristiques choisis et temps de rétentions des Pesticides par GC-MS/MS (1)

Nom	Ion Parent	Ion Fils	EC (V)	Tr (min)
Clofentezine	137	102/75	1,30	7,08
Diclobenil	171	136/100	1,50	8,47
Etridiazole	211	183/140	1,00	9,2
Picloram	196	161/134	1,50	10,6
Propoxur	110	81/63/92	1,60	11,22
Diphénylamine-d6	175	144/172	1,50	10,5
Diphénylamine	169	139/166	1,50	11,56
trifuraline-d14	267	209/163	1,50	10,65
Trifluraline	264	206/160	1,50	11,73
Chlorpropham	127	100/92	1,46	11,84
Tebutam	91	65	1,40	12,12
4-nitrophenol-d4	200	154/139	1,20	13,25
Clomazone	204	107/174	1,60	13,37
Propyzamid	173	145/109	1,40	13,77
Lindane	183	109/148	1,30	13,92
Pyrimethanil	198	183/182	1,70	14,18
Mecrop-P*	225	197/209	1,30	14,53
Pyrimécarbe	166	95/121	1,52	14,69
Dicamba*	277	262/233	1,30	14,87
Benoxacore	120	93/65	1,50	14,94
Spiroxamine	100	72/58	1,10	15,15/16,22
Dimethanamid-P	154	137/111	1,22	15,38
Dimethachlore	134	105/79	1,30	15,41
Acétochlore	146	132/131	1,26	15,49
2,4-MCPA*	211	183/139	1,30	15,56
Chlorpyriphos-methyl	286	208/241	1,63	15,73
Alachlore	160	132/117	1,25	15,87
Fenpropidine	98	70/55	1,10	16,09
Prosulfocarb	252	219/218	1,6/1,5	16,38

Continue : Ions caractéristiques choisis et temps de rétentions des Pesticides par GC-MS/MS (2)

Nom	Ion Parent	Ion Fils	EC (V)	Tr (min)
Carbaryl	144	116/144	1,28	16,44
Chlorothalonil	266	170/231	1,90	16,54
Ethofumesate	161	115/133	1,30	16,9
Malathion	127	99	0,85	17,07
2-4-D-d3	215	185/200	1,50	17,27
2,4-D*	213	198/183	1,40	17,27
Fenpropimorph	128	110/70	1,10	17,35
Metolachlore-S	162	133/118	1,30	17,51
Chlorpyrifos	314	258/286	1,10	17,69
Tetraconazole	336	218/204	1,76	18,85
Cyprodinil	224	208/197	1,80	19,54
Flurochloridon	174	127/145	1,40	19,66
pendimethaline-d5	255	164/193	1,20	19,75
Pendimethalin	252	191/162	1,22	19,82
Tolyfluanid	137	122/109	1,40	19,94
Metazachlore	209	132/174	1,10	19,97
Isoxaflutole	279	252/223	1,50	20,06
Penconazol	248	192/157	1,42	20,27
Zoxamide	187	159/123	1,25	19,73/20,54
Procymidone	283	255/220	1,20	20,76
Triadimenol	112	84/58	1,20	20,87
Captane	79	51/77	1,20	21,06
Folpet	260	260/232	1,20	21,68
Oxadiazone	258	175/202	1,05	23,34
Iprovolicarbe	134	97/77	1,28	24/24,72
Fludioxynil	248	182/154	1,50	23,96
Buprofezine	175	132/117	1,20	23,96
Krésoxim-méthyl	116	89/63	1,30	24,07
Bupirimate	193	165/109	1,40	24,23
Flusilazole	233	165/152	1,70	25,16
Myclobutanil	179	125/152	1,20	25,59
Cyproconazole	222	125/153	1,25	26.17/26.47
Metamitron	202	174/186	0,98	26,98
Aclonifen	194	167/139	1,45	28,1
Trifloxystrobine	116	89/63	1,23	29,21
Bromoxynil octanoate	127	109/67	0,76	30,2

\*Composés qui doivent être dérivés avant d'injection

Continue : Ions caractéristiques choisis et temps de rétentions des pesticides par GC-MS/MS (3)

Nom	Ion Parent	Ion Fils	EC (V)	Tr ( min)
Propiconazole	259	191/173	1,15	30,31/30,82
Quinoxifen	237	208/181	1,70	30,53
Lenacile	153	136/110	1,30	30,96
Ioxynil	428	301	1,40	30,81
Diclofop-methyl	340	253/281	1,30	31,7
Piperonil butoxide	176	131/145	1,40	31,73
Cloridazone	220	193/166	1,45	31,7
Diflufenicanil	266	246/238	1,60	32,36
Tebuconazole	250	163/153	1,30	32,29
Fluazinam	387	359/324	1,70	32,73
Epoxyconazole	192	138/157	1,25	33,55
Bifenthrin	181	166/165	1,18	33,82
Dimoxystrobin	116	89/63	1,30	33,79
Fenoxycarb	186	129/157	1,00	34,74
Tebufenpyrad	171	156/128	1,40	35,31
Bifenox	341	311/281	1,30	36,3
Lambda cyhalothrine	181	152/161	1,50	37,46
Fenarimol	139	111/75	1,30	38,15
Azinphos-ethyl	132	104/77	1,30	38,69
Pyraclostrobin	132	104/77	1,25	39.67/44.02
Prochloraze	180	138/95	1,20	40,52
Cypermethrine	181	152/127	1,50	41.45/41.82
Boscalid	140	112/76	1,30	42,21
Flumioxazin	354	326/312	1,30	44,09
Indoxacarb	203	134/175	1,30	44,77
Difenoconazole	265	249/202	1,45	44,78/44,82
Deltamethrin	181	152/151	1,30	44.50/44.95
Thiacloprid*	251	224/215	1,35	45,02
Azoxystrobine	344	329	1,60	45,7
Dimetomorph	301	165/258	1,50	45.92/46.72
Thiacloprid*	251	224/215	1,35	45,02
Azoxystrobine	344	329	1,60	45,7
Dimetomorph	301	165/258	1,50	45.92/46.72

Annexe II.3 : Tableau de synthèse des résultats du développement analytique pour des pesticides par GC-MS/MS (1)

Composés	Equation	R <sup>2</sup>	Rendement (%)	CV (%)	LOD (ng)	LOQ (ng)	LOD (ng m <sup>-3</sup> )	LOQ (ng m <sup>-3</sup> )
Clofentezine	$Y = 0.0909436 + 0.00170751 * X - 5.01034e-008 * X^2$	0.9938	95	4	0,1	0,4	0,0003	0,0010
Diclobenil	$Y = -0.00207238 + 0.00129023 * X + 8.11657e-007 * X^2$	0.9987	83	12	0,5	1,6	0,0012	0,0041
Etridiazole	$Y = -0.00142497 + 0.00222602 * X$	0.9958	85	2	1,3	4,2	0,0033	0,0110
Picloram	$Y = 0.000881427 + 6.64562e-006 * X + 4.50631e-009 * X^2$	0.9983	89	4	0,5	1,6	0,0012	0,0040
Propoxur	$Y = -1.49216e-006 * X + 1.0229e-008 * X^2$	0.9870	71	16	11,5	38,5	0,0299	0,0995
Diphénylamine	$Y = 0.00318976 + 0.00294476 * X$	0.9990	85	10	0,1	0,3	0,0003	0,0009
Trifluraline	$Y = 0.00949197 + 0.00118414 * X$	0.9958	83	7	0,1	0,4	0,0003	0,0010
Chlorpropham	$Y = 0.0076465 + 0.0012385 * X$	0.9998	89	12	0,9	2,9	0,0023	0,0075
Tebutam	$Y = 0.0103448 + 0.000944476 * X$	0.9991	81	24	2,4	8,0	0,0062	0,0207
Clomazone	$Y = 0.000433531 + 0.000206141 * X + 3.97076e-007 * X^2$	0.9949	87	8	1,3	4,3	0,0034	0,0112
Propyzamid	$Y = -0.000393814 + 0.00261987 * X$	0.9949	77	9	0,2	0,7	0,0006	0,0019
Lindane	$Y = 0.00787632 + 0.00152309 * X + 2.94151e-007 * X^2$	0.9956	91	13	0,1	0,3	0,0002	0,0007
Pyrimethanil	$Y = -0.030878e-005 * X + 6.49822e-008 * X^2$	0.9811	61	8	20,5	68,2	0,0529	0,1765
Mecrop-P*	$Y = 0.00340114 + 0.00427234 * X - 9.99147e-007 * X^2$	0.9954	48	7	2,4	8,1	0,0063	0,0209
Dicamba*	$Y = -0.0465345 + 0.0033909 * X$	0.9957	63	15	5,7	19,1	0,0148	0,0494
Benoxacore	$Y = 0.00349053 + 0.000281168 * X$	0.9971	78	28	0,5	1,7	0,0013	0,0043
Spiroxamine	$Y = 0.010768 + 8.63121e-005 * X$	0.9988	58	29	45,0	148,5	0,1165	0,3843
Dimethanamid-P	$Y = 0.00236414 + 0.000140141 * X$	0.9987	62	13	0,5	1,7	0,0013	0,0043
Dimethachlore	$Y = 0.00188422 + 9.03558e-005 * X$	9985	61	23	0,4	1,4	0,0011	0,0036
Acétochlore	$Y = 0.00405941 + 0.000285246 * X$	9922	67	21	0,5	1,6	0,0012	0,0042
2,4-MCPA*	$Y = 0.0428101 + 0.000835576 * X + 1.027e-007 * X^2$	9985	55	24	0,8	2,5	0,0019	0,0065
Chlorpyrifos-methyl	$Y = -0.000802422 + 9.16387e-005 * X + 9.10984e-007 * X^2$	9974	69	13	1,4	4,8	0,0037	0,0123
Alachlore	$Y = 0.0243117 + 0.00177959 * X$	9958	72	23	0,6	2,1	0,0016	0,0054
Fenpropidine	$Y = 0.00586439 + 0.000293014 * X$	9958	74	30	0,6	2,0	0,0016	0,0052
Prosulfocarb	$Y = -0.00145841 + 0.000221041 * X$	9965	50	2	2,7	9,1	0,0070	0,0235
Carbaryl	$Y = -0.000220732 + 4.12533e-007 * X + 9.10984e-007 * X^2$	9893	43	24	75,0	250,0	0,1941	0,6470
Chlorothalonil	$Y = -0.0155234 + 5.70206e-005 * X$	9868	82	24	57,7	192,3	0,1493	0,4977
Ethofumesate	$Y = 0.0566651 + 0.00121669 * X$	9979	85	24	0,3	1,0	0,0008	0,0026
Malathion	$Y = 0.00511654 + 0.000428238 * X$	9961	75	28	0,4	1,1	0,0009	0,0028
Fenpropimorph	$Y = 0.27015 + 0.00367233 * X$	9974	54	7	0,3	1,0	0,0008	0,0026
Metolachlore-S	$Y = 0.0289381 + 0.00196329 * X$	9969	79	5	1,2	4,2	0,0032	0,0107
Chlorpyrifos	$Y = 0.00495414 + 0.000748205 * X + 5.09681e-006 * X^2$	9953	91	22	1,5	5,0	0,0039	0,0128
Tetraconazole	$Y = -0.00415495 + 5.25601e-005 * X$	9960	89	28	28,4	94,7	0,0735	0,2451
Cyprodinil	$Y = -0.00231533 + 0.000228558 * X$	9917	84	30	9,2	30,6	0,0237	0,0792
Flurochloridon	$Y = 0.00655576 + 0.00119228 * X$	9954	91	14	2,3	7,8	0,0060	0,0201
Pendimethalin	$Y = 0.0114738 + 0.00623527 * X + 9.94784e-006 * X^2$	0.9971	98	9	0,7	2,5	0,0019	0,0064
Tolyfluand	$Y = -0.0111404 + 0.00051967 * X + 6.09964e-007 * X^2$	0.9989	73	17	11,5	38,5	0,0299	0,0995
Metazachlore	$Y = 0.00188364 + 0.000196581 * X$	0.9995	52	11	0,7	2,5	0,0019	0,0064
Isoxaflutole	$Y = -0.0046851 + 3.86382e-005 * X$	0.9951	75	14	65,0	216,8	0,1683	0,5611

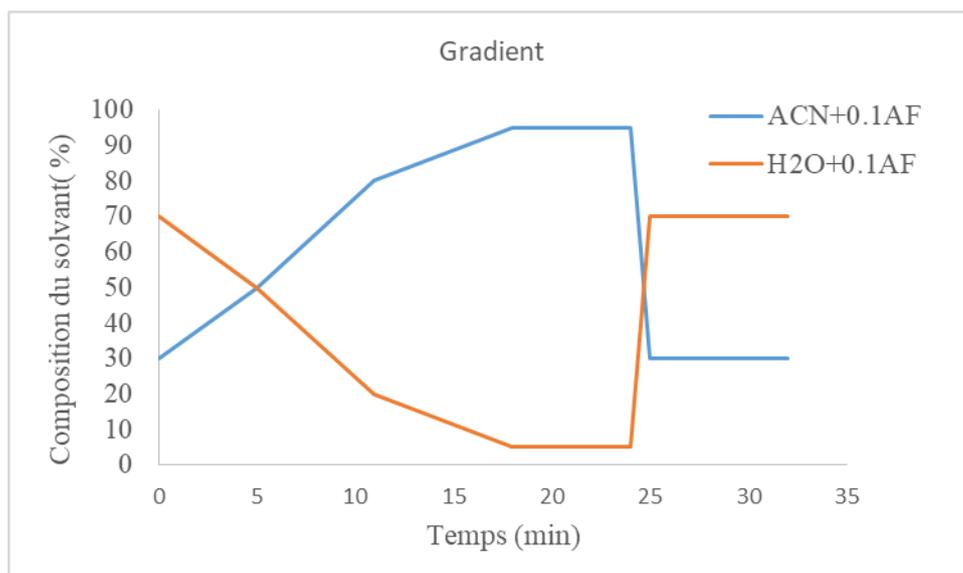
Continu : Tableau de synthèse des résultats du développement analytique pour des pesticides par GC-MS/MS  
(2)

Composés	Equation	R <sup>2</sup>	Rendement (%)	CV (%)	LOD (ng)	LOQ (ng)	LOD (ng m <sup>-3</sup> )	LOQ (ng m <sup>-3</sup> )
Penconazol	$Y = 0.00607506 + 0.00163693 * X + 7.26633e-007 * X^2$	0.9977	79	8	0,5	1,7	0,0013	0,0043
Zoxamide	$Y = 0.0156477 + 0.000901284 * X$	0.9989	64	17	0,2	0,8	0,0006	0,0020
Procymidone	$Y = -0.00415576 + 9.06501e-005 * X + 3.27386e-008 * X^2$	0.9966	55	30	17,5	58,5	0,0454	0,1513
Oxadiazone	$Y = 0.00291424 + 0.00402317 * X + 5.78998e-007 * X^2$	0.9928	93	20	1,4	4,7	0,0037	0,0123
Iprovolicarbe	$Y = 0.00997795 + 5.90538e-005 * X$	0.9904	92	20	0,7	2,3	0,0018	0,0059
Fludioxylin	$Y = -0.00382441 + 0.000357573 * X + 2.20076e-007 * X^2$	0.9925	86	18	28,3	94,3	0,0732	0,2442
Krésoxim-méthyl	$Y = 0.0105818 + 0.00618753 * X$	0.9989	71	9	0,3	1,1	0,0009	0,0029
Buprofezine	$Y = -0.00756477 + 0.00069608 * X$	0.9967	72	26	0,1	0,2	0,0001	0,0005
Bupirimate	$Y = -0.00668375 + 0.000232405 * X$	0.9966	68	28	20,7	69,1	0,0537	0,1789
Flusilazole	$Y = -0.0309695 + 0.000953523 * X + 1.82932e-006 * X^2$	0.9988	85	8	10,1	33,7	0,0261	0,0871
Myclobutanil	$Y = 0.010964 + 0.000356808 * X + 9.95465e-007 * X^2$	0.9977	87	8	10,0	33,3	0,0259	0,0863
Cyproconazole	$Y = -0.00147111 + 2.50552e-005 * X + 4.90736e-008 * X^2$	0.9965	91	13	50,0	166,7	0,1294	0,4313
Aclonifen	$Y = -0.013833 + 0.000281429 * X$	0.9943	94	14	30,3	101,1	0,0785	0,2615
Trifloxystrobine	$Y = 0.00994214 + 0.00271101 * X$	0.9977	95	28	5,0	16,7	0,0129	0,0431
Bromoxynil octanoate	$Y = 0.00617339 + 0.000124021 * X$	0.9983	101	14	56,5	188,3	0,1462	0,4873
Propiconazole	$Y = 0.0201622 + 0.000934693 * X + 6.7666e-007 * X^2$	0.9653	102	25	6,7	22,2	0,0173	0,0575
Quinoxifén	$Y = 0.0323057 - 0.000191236 * X + 1.94172e-006 * X^2$	0.9960	86	18	1,1	3,5	0,0027	0,0091
Diclofop-méthyl	$Y = -0.00869006 + 0.00044446 * X$	0.9994	96	11	5,3	17,6	0,0137	0,0456
Piperonil butoxide	$Y = 0.0182867 + 0.000898288 * X + 1.70324e-006 * X^2$	0.9906	65	16	1,9	6,3	0,0049	0,0162
Diflufenicanil	$Y = 0.00501396 + 0.00503946 * X$	0.9960	95	10	1,4	4,6	0,0036	0,0119
Tebuconazole	$Y = -0.0048577 + 2.18365e-005 * X$	0.9924	69	8	52,9	176,5	0,1370	0,4567
Fluazinam	$Y = -0.000766926 + 8.92827e-006 * X + 4.28575e-008 * X^2$	1.0000	56	27	66,7	222,2	0,1725	0,5751
Epoxyconazole	$Y = 0.00950351 + 8.14314e-005 * X + 6.2286e-007 * X^2$	0.9979	87	15	6,0	20,0	0,0155	0,0518
Bifenthrin	$Y = 0.00617386 + 0.00076722 * X + 1.12274e-006 * X^2$	0.9973	89	18	3,5	11,6	0,0091	0,0299
Dimoxystrobine	$Y = -0.0345987 + 0.00292241 * X + 2.26914e-006 * X^2$	0.9976	97	32	6,8	22,8	0,0177	0,0591
Fenoxycarb	$Y = 0.0373147 + 0.00043809 * X$	0.9968	96	19	1,4	4,8	0,0037	0,0123
Tebufenpyrad	$Y = 0.00351223 + 8.3326e-005 * X + 5.9066e-008 * X^2$	0.9998	99	14	25,0	83,3	0,0647	0,2157
Bifénox	$Y = -4.62596e-005 * X + 1.03174e-007 * X^2$	0.9739	97	19	60,0	200,0	0,1553	0,5176
Lambda cyhalothrine	$Y = 0.00314178 + 0.000108897 * X + 1.38559e-007 * X^2$	0.9999	37	26	6,0	20,0	0,0155	0,0518
Fenarimol	$Y = 0.0623002 + 0.000761211 * X + 7.7326e-007 * X^2$	0.9943	94	29	2,3	7,7	0,0060	0,0199
Azinphos-ethyl	$Y = 0.0519702 + 1.89321e-005 * X + 2.04444e-007 * X^2$	0.9910	61	15	7,5	25,0	0,0194	0,0647
Pyraclostrobin	$Y = 0.0198056 + 0.000255895 * X$	0.9977	96	16	47,7	159,1	0,1235	0,4117
Cyperméthrine	$Y = 0.00825598 + 9.21995e-006 * X + 1.23003e-008 * X^2$	0.9997	39	28	33,3	111,1	0,0863	0,2876
Boscalid	$Y = -0.0138723 + 0.00141014 * X - 2.07156e-007 * X^2$	0.9944	98	24	6,0	20,0	0,0155	0,0518
Flumioxazin	$Y = -0.000407664 + 2.63e-005 * X$	0.9926	57	14	36,1	120,2	0,0933	0,3111
Indoxacarb	$Y = -0.00159006 + 5.69541e-005 * X$	0.9959	51	20	50,0	166,7	0,1294	0,4313
Difenoconazole	$Y = -0.477751 + 0.000781285 * X$	0.9913	56	10	69,0	227,7	0,1786	0,5893
Azoxystrobine	$Y = -0.000526502 + 8.94731e-005 * X$	0.9892	89	22	7,3	24,1	0,0189	0,0623
Deltaméthrin	$Y = 0.00275979 + 3.10866e-005 * X$	0.9998	54	25	42,9	142,9	0,1109	0,3697
Dimetomorph	$Y = -1.84452e-005 * X + 5.05527e-008 * X^2$	0.9741	87	30	64,3	214,3	0,1663	0,5546

## Annexe III : Données analytiques pour des pesticides analysés en HPLC-MS/MS

### Annexe III.1 : Gradient de température pour des pesticides

Le système utilisé était un système LC (Thermo Scientifique) couplé à un MS/MS (TSQ Quantum Access MAX) fonctionnant en mode électrospray d'ionisation (ESI). La séparation a été réalisée sur une colonne Macherey-Nägel Nucleodur pyramidale C<sub>18</sub> (150 mm × 3 mm ; 3 μm)



### Annexe III.2 : Ions caractéristiques choisis et temps de rétentions des Pesticides par HPLC-MS/MS (1)

Pesticide	Ion parent	Ion fils	Tr (min)	Rapport intensité pics t1/t2
Pymetrozine	218	105	1,80	1,5-3,6
Pymetrozine	218	79	1,80	
Carbendazim	192	160	1,85	0,4-2,0
Carbendazim	192	132	1,85	
Carbendazim d4	196	164	1,85	5,0-5,7
Carbendazim d4	196	136	1,85	
Chloridazone	222	104	5,14	0,5-1,3
Chloridazone	222	77	5,14	
Acetamiprid	223	99	6,10	0,3
Acetamiprid	223	126	6,10	
Nicosulfuron	411	181	7,70	1,9-2,1 (0,1-4,8)
Nicosulfuron	411	212	7,70	
Nicofulfuron d6	417	188	7,80	1,8-2,2
Nicofulfuron d6	417	212	7,80	
Carbetamide	237	192	8,20	4,2-4,8 (3,3-6,7)
Carbetamide	237	120	8,20	
Thiacloprid	253	126	8,25	6,4-6,9 (2,0-6,9)
Thiacloprid	253	99	8,25	
Foramsulfuron	453	181	8,55	5,0-6,3 (1,0-8,3)
Foramsulfuron	453	407	8,55	

Continue : Ions caractéristiques choisis et temps de rétentions des Pesticides par HPLC-MS/MS (2)

Pesticide	Ion parent	Ion fils	Tr (min)	Rapport intensite pics t1/t2
Fluroxypyr	255	208	9,40	1,1-1,8
Fluroxypyr	255	180	9,40	
Terbutryn	242	186	10,05	25,0-56,0
Terbutryn	242	68	10,05	
Spinosade A	732	142	10,50	6,0-18,8 (6,0-80,0)
Spinosade A	732	981	10,50	
Sulcotrione	370	328	10,75	2,2-2,8 (2,2-6,4)
Sulcotrione	370	139	10,75	
Chlortoluron	213	72	11,10	4,8-7,5
Chlortoluron	213	140	11,10	
Spinosade D	746	141	11,15	1,2-833,3
Spinosade D	746	98	11,15	
Metalaxyl-M	280	220	11,40	1,0-1,6
Metalaxyl-M	280	192	11,40	
Isoproturon	207	72	11,70	2,7-4,4
Isoproturon	207	46	11,70	
Diuron d6	239	78	11,85	3,1-3,7
Diuron d6	239	52	11,85	
Diuron	233	72	12,05	4,0-4,5 (2,3-4,5)
Diuron	233	46	12,05	
Dimethenamid-p	276	244	14,35	2,9-3,3
Dimethenamid-p	276	168	14,35	
Epoxyconazole	330	212	14,44	24,0-27,5 (+33,3)
Epoxyconazole	330	119	14,44	
Triflusulfuron methyl	493	263	14,75	4,4-6,4
Triflusulfuron methyl	493	96	14,75	
Penconazole	284	159	15,47	1,5 (1,3-1,8)
Penconazole	284	70	15,47	
Diflubenzuron	311	157	15,50	0,9-1,6
Diflubenzuron	311	140	15,50	
Prothioconazole	344	326	15,75	0,4-2,7 (0,4-625,0)
Prothioconazole	344	153	15,75	
Tebuconazole	308	70	15,77	3,9-5,0
Tebuconazole	308	125	15,84	
Propiconazole	342	159	15,89	5,6 (5,0-6,3)
Propiconazole	342	123	15,89	
Chlorfenvinphos	359	170	16,17	1,5 (1,4-1,8)
Chlorfenvinphos	359	99	16,17	

Continue : Ions caractéristiques choisis et temps de rétentions des Pesticides par HPLC-MS/MS (2)

Pesticide	Ion parent	Ion fils	Tr (min)	Rapport intensite pics t1/t2
Cyazofamid	325	225	16,60	0,5-3,0
Cyazofamid	325	224	16,60	
Isoxadifen	296	232	16,62	1,3-1,5
Isoxadifen	296	204	16,62	
Pyraclostrobin	388	194	17,26	1,1-1,8
Pyraclostrobin	388	163	17,27	
Diflufenican	395	266	18,01	5,0 (4,3-5,6)
Diflufenican	395	246	18,01	
Lufenuron	511	157	19,00	1,6-2,0 (1,1-3,8)
Lufenuron	511	141	19,00	
Flufenoxuron	489	157	19,70	1,2 (+1,5)
Flufenoxuron	489	141	19,70	
Pendimethalin d5	287	212	20,45	466,7-1142,9 (+2800,0)
Pendimethalin d5	287	193	20,45	
Pendimethalin	282	211	20,50	11,0-11,4 (8,0-11,4)
Pendimethalin	282	193	20,50	
Deltamethrin	506	281	22,07	
Deltamethrin	506	328	22,07	

Annexe III.3 : Tableau de synthèse des résultats du développement analytique

Compounds	Equation	R <sup>2</sup>	Rendement (%)	CV (%)	LOD(ng)	LOQ(ng)	LOD (pg m <sup>-3</sup> )	LOQ (pg m <sup>-3</sup> )
Pymetrozine	$Y = 5,87472e-005+2,35968e-007*X$	0,995	40	26	15,000	50,000	258,80	862,66
Carbendazim	$Y = 0,000666798+1,91731e-005*X$	0,997	65	27	6,000	20,000	15,53	51,76
Chloridazone	$Y = -0,000147651+4,18701e-005*X$	0,999	57	15	0,423	1,408	1,09	3,65
Acetamidrid	$Y = 0,00305792+0,000330628*X$	0,999	46	30	2,000	6,667	5,18	17,25
Nicosulfuron	$Y = 0,00241937+2,59574e-005*X+6,84365e-008*X^2$	0,994	40	9	1,261	4,202	3,26	10,87
Carbetamide	$Y = -0,000751265+0,00145206*X$	0,998	24	22	0,010	0,033	0,03	0,08
Thiacloprid	$Y = -0,00254392+0,00493794*X$	0,995	56	23	0,003	0,009	0,01	0,02
Foramsulfuron	$Y = 0,000401463*X$	1,000	39	26	1,235	4,115	3,20	10,65
Fluroxypyr	$Y = 0,00388713+0,00118961*X$	0,999	72	32	0,270	0,901	0,70	2,33
Terbutryn	$Y = 0,000267818+0,000178886*X+7,28252e-007*X^2$	0,999	69	23	0,010	0,034	0,03	0,09
Spinosade A	$Y = 0,000909434*X+3,96158e-006*X^2$	0,999	111	13	0,005	0,015	0,01	0,04
Sulcotrione	$Y = 0,0234561+0,00039394*X$	0,997	70	28	1,579	5,263	4,09	13,62
Chlortoluron	$Y = -0,000316815+0,00118768*X$	1,000	32	26	0,005	0,016	0,01	0,04
Spinosade D	$Y = -0,0106715+0,014736*X+5,14056e-006*X^2$	0,998	36	20	0,010	0,034	0,03	0,09
Metalaxyl-M	$Y = -6,24169e-005+0,000893251*X$	0,998	38	9	0,007	0,024	0,02	0,06
Isoproturon	$Y = 0,000382549+0,00343994*X$	0,997	62	16	0,010	0,034	0,03	0,09
Diuron	$Y = -0,00123453+0,00155889*X$	0,999	83	30	0,057	0,190	0,15	0,49
Dimethenid-p	$Y = 0,0187312+0,0607091*X$	0,997	77	15	0,004	0,013	0,01	0,03
Epoxyconazole	$Y = 0,0703358+0,123758*X$	0,998	75	21	0,003	0,011	0,01	0,03
Triflusulfuron methyl	$Y = 0,0122757*X$	0,999	65	1	0,008	0,026	0,02	0,07
Penconazole	$Y = 0,0321849+0,0797121*X$	0,999	89	19	0,004	0,014	0,01	0,04
Diflubenzuron	$Y = 0,00010501*X+1,11206e-006*X^2$	0,994	95	18	0,028	0,034	0,07	0,09
Prothioconazole	$Y = 0,000137027+5,98383e-005*X$	0,998	34	25	0,098	0,328	0,25	0,85
Tebuconazole	$Y = 0,0511084+0,0530117*X$	0,998	89	19	0,006	0,021	0,02	0,06
Propiconazole	$Y = 0,0643876+0,16034*X$	0,999	98	1	0,010	0,034	0,03	0,09
Chlorfenvinphos	$Y = 0,00464537+0,0218061*X$	0,998	105	14	0,011	0,035	0,03	0,09
Cyazofamid	$Y = 0,00300292+0,000142346*X$	0,998	32	31	0,199	0,662	0,51	1,71
Isxadifen	$Y = 0,00469923+0,0216933*X$	0,999	101	6	0,070	0,235	0,18	0,61
Pyraclostrobin	$Y = 0,0065146+0,00885026*X$	0,998	76	18	0,001	0,004	0,00	0,01
Diflufenican	$Y = 0,0248312+0,143639*X$	0,999	84	5	0,005	0,017	0,01	0,04
Lufenuron	$Y = 0,00189457*X$	0,987	92	29	0,021	0,070	0,05	0,18
Flufenoxuron	$Y = -0,00309352+0,00715479*X$	0,993	96	18	0,006	0,019	0,02	0,05
Pendimethalin	$Y = 0,0053716+0,0185417*X$	0,998	110	16	0,036	0,120	0,09	0,31

## Annexe IV : Tableau de synthèse des résultats du développement analytique pour des phénols

Composé	Equation	R <sup>2</sup>	Rendement (%)	CV (%)	LOD(ng)	LOQ(ng)	LOD(µg m <sup>3</sup> )	LOQ(µg m <sup>3</sup> )
Phénol	Y = 0,118209+0,00978423*X	0,9998	85	4	0,04	0,1	0,11	0,4
m-Crésol	Y = 0,0119151+0,000628445*X	0,9916	74	23	0,11	0,4	0,29	1,0
p/o-Crésol	Y = 0,0417523+0,00183714*X	0,9916	82	21	0,06	0,2	0,15	0,5
3-CP	Y = 0,00999744+0,00169829*X+1,70583e-006*X <sup>2</sup>	0,9990	77	7	0,02	0,1	0,05	0,2
2-CP	Y = 0,00599776+0,00216353*X-2,34843e-007*X <sup>2</sup>	0,9991	83	24	0,03	0,1	0,08	0,3
4-CP	Y = 0,00996449+0,00145229*X+2,5022e-006*X <sup>2</sup>	0,9975	78	5	0,02	0,1	0,05	0,2
3-BP	Y = 0,0018723+4,2865e-006*X+1,15747e-006*X <sup>2</sup>	0,9960	98	8	0,06	0,2	0,15	0,5
2-AP	Y = 0,00358612+0,000167989*X	0,9923	73	12	1,00	3,3	2,59	8,6
2-BP	Y = 0,00326172+0,000453394*X	0,9994	103	11	0,02	0,1	0,05	0,2
4-BP	Y = 0,000787739+1,82655e-005*X+1,98687e-006*X <sup>2</sup>	0,9909	80	9	0,02	0,1	0,05	0,2
3,5-DCP	Y = 0,00120814+0,000272782*X	0,9998	103	21	0,60	2,0	1,55	5,2
3/4-AP	Y = 0,00268312+7,15128e-005*X-4,51031e-008*X <sup>2</sup>	0,9925	61	29	2,50	8,3	6,47	21,6
2,5-DCP	Y = 0,00450848+0,000355977*X	0,9996	93	29	0,11	0,4	0,29	1,0
2,6-DCP	Y = 0,00391866+0,000717759*X	0,9998	90	21	0,05	0,2	0,12	0,4
2,4-DCP	Y = 0,00391866+0,000717759*X	0,9996	109	29	0,05	0,2	0,12	0,4
4-Hydroxybenzaldehyde	Y = 0,000674361+0,000117757*X+1,98599e-007*X <sup>2</sup>	0,9982	86	18	0,01	0,0	0,02	0,1
2,6-Diméthoxyphénol	Y = 0,00494664+0,00390853*X	0,9983	76	0	0,02	0,1	0,04	0,1
3,4-DCP	Y = 0,00240396+0,0003892*X	0,9970	76	24	0,18	0,6	0,46	1,5
2, 3-DCP	Y = 0,00184593+0,000398521*X	0,9954	84	17	0,08	0,3	0,19	0,6
2-NP	Y = 0,00043545+1,0127e-005*X+7,26676e-008*X <sup>2</sup>	0,9891	57	13	5,00	16,7	12,94	43,1
3-Me-2-NP	Y = 0,00848381+0,017554*X+4,37366e-006*X <sup>2</sup>	0,9987	53	17	0,21	0,7	0,55	1,8
3NP	Y = 0,00615599+0,0228474*X	0,9982	41	32	0,06	0,2	0,16	0,5
5-Me-2-NP	Y = 0,00342549+0,00038163*X+2,35921e-006*X <sup>2</sup>	0,9928	75	32	4,62	15,4	11,94	39,8
Pyrocatechol	Y = 0,0361127+0,000922011*X	0,9991	54	32	42,86	142,9	110,91	369,7
2,3,5-TCP	Y = 0,00299256+0,00109069*X	0,9979	83	17	2,94	9,8	7,61	25,4
4-Me-2-NP	Y = 0,0021105+0,00334903*X	0,9990	64	2	3,23	10,8	8,35	27,8
2,4,5-TCP	Y = 0,0654638+0,00144141*X	0,9986	48	27	0,22	0,7	0,58	1,9
2,4,6-TCP	Y = 0,0654638+0,00144141*X	0,9993	42	33	0,22	0,7	0,58	1,9
4NP	Y = 0,0010248+0,000324908*X+4,13532e-007*X <sup>2</sup>	0,9921	55	28	2,44	8,1	6,31	21,0
Resorcinol	Y = 0,00482593+0,00519248*X+2,40731e-005*X <sup>2</sup>	0,9993	90	37	1,12	3,7	2,90	9,7
2-Me-3-NP	Y = 0,00124875+0,000642496*X	0,9954	79	17	0,50	1,7	1,29	4,3
3,4,5-TCP	Y = 0,0161331+0,00173654*X	0,9992	72	21	0,48	1,6	1,25	4,2
Vanillin	Y = 0,210465+0,0331895*X	0,9984	86	21	0,01	0,0	0,02	0,1
2,3,6-TCP	Y = 0,00360398+0,000736817*X	0,9935	86	25	1,99	6,6	5,14	17,1
2,6-DBP	Y = 0,00298852+0,00162395*X+9,1854e-007*X <sup>2</sup>	0,9956	77	25	0,41	1,4	1,07	3,6
3-Me-4-NP	Y = 0,00616628+0,00149264*X	0,9996	66	24	1,32	4,4	3,42	11,4
2,4-DBP	Y = 0,0092909+0,00246829*X	0,9952	88	13	0,23	0,8	0,60	2,0
Hydroquinone	Y = 0,00982038+0,000233065*X+6,95027e-006*X <sup>2</sup>	0,9994	36	29	1,32	4,4	3,41	11,4
2,3,4-TCP	Y = 0,0267366+0,00532748*X	0,9998	97	16	0,07	0,2	0,18	0,6
4-Hydroxy-3-méthoxyacétophenon	Y = 0,035551+0,0410264*X	0,9965	72	24	0,37	1,2	0,95	3,2
2,6-DNP	Y = -0,000244144+0,000628763*X+1,53339e-006*X <sup>2</sup>	0,9865	35	22	21,43	71,4	55,46	184,9
2,5-DNP	Y = 0,00524161+9,67196e-005*X	0,9877	41	25	100,00	333,3	258,8	862,6
2,3,5,6-TeCP	Y = 0,00353883+2,46665e-005*X+4,33051e-009*X <sup>2</sup>	0,995	83	12	4,76	15,9	12,32	41,1
2,3,4,5-TeCP	Y = 0,0056203+0,000343*X	0,9989	88	30	0,56	1,9	1,44	4,8
2,3,4,6-TeCP	Y = 0,000796523+0,00022541*X+2,02147e-007*X <sup>2</sup>	0,9969	37	18	0,56	1,9	1,44	4,8
Syringaldehyde	Y = 0,812264+0,0414868*X+9,73007e-005*X <sup>2</sup>	0,9881	102	16	0,04	0,1	0,10	0,3
3,5-Diméthoxy-4-hydroxyacétophenon	Y = 2,94683+0,0794812*X	0,9939	51	21	0,03	0,1	0,07	0,2
2,4-DNP	Y = 0,0143071+9,27103e-005*X+4,40297e-007*X <sup>2</sup>	0,9926	56	26	4,29	14,3	11,09	37,0
3,4-DNP	Y = 0,0133346+0,000202685*X	0,9901	49	23	5,00	1,3	12,94	3,4
2,4,6-TBP	Y = 0,00279074*X+2,98806e-007*X <sup>2</sup>	0,9963	57	23	3,45	11,5	8,92	29,7
PCP	Y = 0,153768+0,00457828*X-4,86715e-007*X <sup>2</sup>	0,9875	24	25	22,09	73,6	57,17	190,6
Pyrogallol	Y = -0,00198416+0,000370158*X	0,9983	64	14	1,68	5,6	4,34	14,5
Phloroglucinol	Y = -0,0084346+0,000422765*X+3,30587e-007*X <sup>2</sup>	0,9927	43	11	7,14	23,8	18,49	61,6
Homovanilic acide	Y = 0,000483164+5,19369e-006*X+4,79906e-008*X <sup>2</sup>	0,9958	63	32	13,22	44,1	34,20	114,0
Vanillic acid	Y = 0,00302536+0,00707896*X	0,9951	34	5	0,34	1,1	0,87	2,9
Syringic acid	Y = 0,00019101+9,80208e-006*X	0,9987	39	24	0,72	2,4	1,87	6,2
Coniferyl alcohol	Y = 0,000100082*X+4,64684e-007*X <sup>2</sup>	0,9968	79	24	0,73	2,4	1,89	6,3
p-Coumaric acid	Y = 0,000104503+6,92762e-005*X+9,03979e-008*X <sup>2</sup>	0,9954	44	25	0,63	2,1	1,64	5,5
Dichlorophen	Y = 0,000364108+0,000166255*X+1,0282e-006*X <sup>2</sup>	0,9994	57	68	50,00	166,7	129,40	431,3

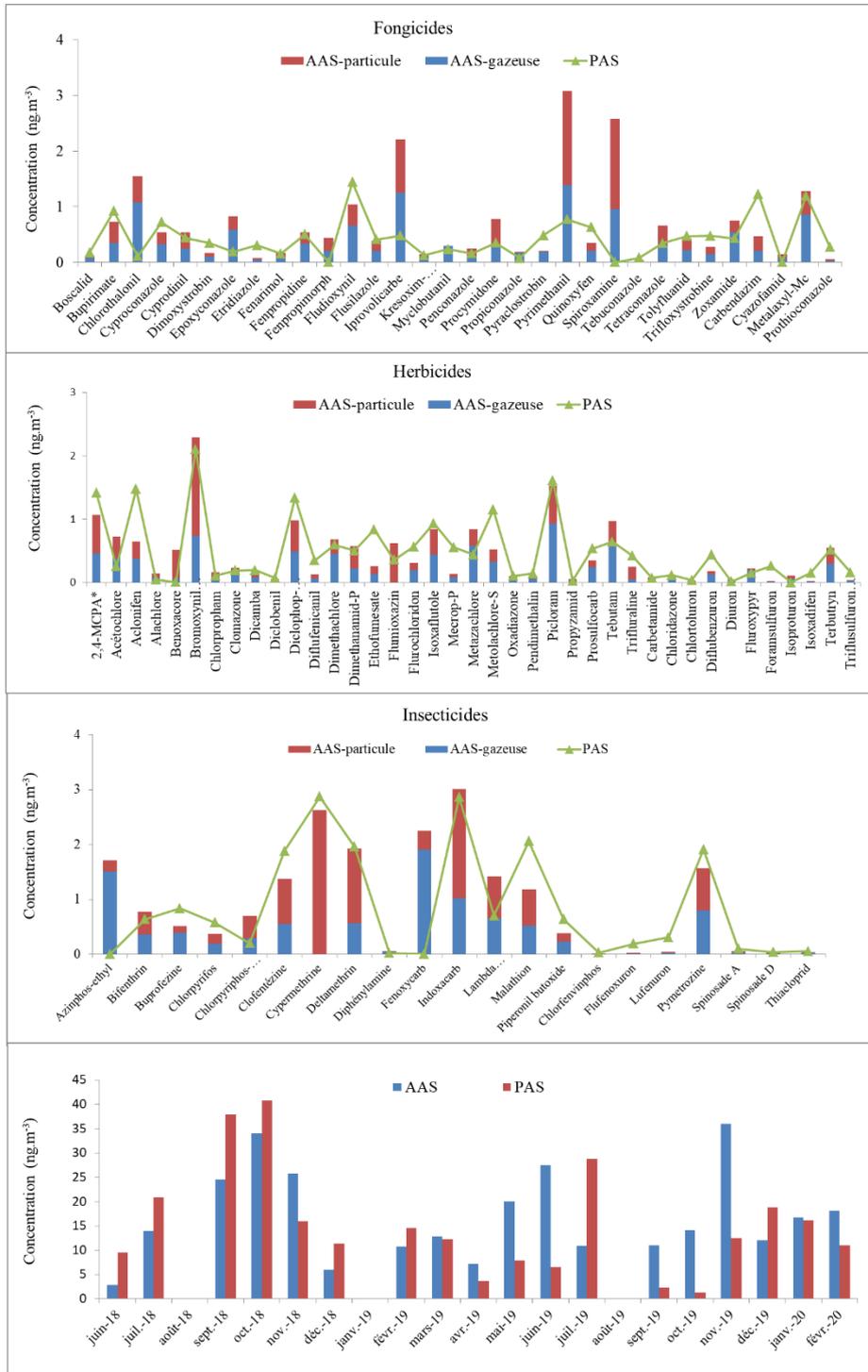
## Annexe V : Tableau de synthèse des résultats du développement analytique pour des acides

Composés	Equation	R <sup>2</sup>	Rendement (%)	CV (%)	LOD (ng/éché)	LOQ (ng/éché)	LOD (pg m <sup>-3</sup> )	LOQ (pg m <sup>-3</sup> )
Acide malonique	$Y = 0,000714302 + 2,34236e-005 * X$	0,9941	39	18	17,8	58,7	46,07	152,02
Acide méthylsuccinique	$Y = 0,000246418 + 8,7334e-005 * X$	0,9956	26	25	50,0	166,7	129,40	431,33
Acide succinique	$Y = 0,000662433 + 0,000432495 * X$	0,9900	34	27	15,3	50,5	39,60	130,67
Acide fumarique	$Y = 0,000780573 + 3,04921e-005 * X$	0,9867	65	26	33,3	111,1	86,26	287,55
Acide glutarique	$Y = 0,0512616 + 0,000932451 * X + 8,17131e-006 * X^2$	0,9928	34	21	2,7	9,1	7,06	23,53
Acide adipique	$Y = 8,93946e-005 * X + 1,23623e-005 * X^2$	0,9976	93	17	2,5	8,5	6,58	21,93
Acide pimélique	$Y = 0,0105287 + 0,00817486 * X$	0,9914	74	16	0,6	2,0	1,55	5,18
Acide phtalique	$Y = 0,0080761 + 0,000393374 * X$	0,9931	28	31	7,2	24,0	18,63	62,11
Acide subérique	$Y = 0,0030635 + 5,56051e-005 * X + 3,3892e-007 * X^2$	0,9976	21	11	0,8	2,5	1,94	6,47
Acide azélaïque	$Y = 0,00221951 + 0,000238358 * X + 6,57577e-007 * X^2$	0,9907	95	29	1,8	5,9	4,57	15,22
Acide sébacique	$Y = 0,00248257 + 8,29744e-005 * X$	0,9984	66	9	2,5	8,3	6,47	21,57
C <sub>7</sub>	$Y = 0,0134338 + 0,00423967 * X - 6,07686e-007 * X^2$	0,9992	81	14	0,1	0,4	0,34	1,13
C <sub>8</sub>	$Y = 0,0974972 + 0,0324015 * X + 2,65425e-005 * X^2$	0,9916	89	16	0,2	0,7	0,53	1,77
C <sub>9</sub>	$Y = 0,740335 + 0,157601 * X + 0,000260882 * X^2$	0,9941	85	19	0,4	1,3	0,98	3,28
C <sub>10</sub>	$Y = 0,5402 + 0,0348038 * X - 2,07113e-005 * X^2$	0,9951	79	25	0,2	0,6	0,48	1,59
C <sub>11</sub>	$Y = 0,393409 + 0,0148641 * X + 7,24506e-005 * X^2$	0,9982	86	13	0,2	0,5	0,39	1,29
C <sub>12</sub>	$Y = 0,254159 + 0,0133679 * X + 5,22829e-005 * X^2$	0,9945	98	23	0,1	0,4	0,31	1,02
C <sub>13</sub>	$Y = 0,0624496 + 0,00212491 * X + 1,98749e-006 * X^2$	0,9989	105	8	1,1	3,7	2,88	9,59
C <sub>14</sub>	$Y = 1,25517 + 0,0386219 * X + 4,78742e-005 * X^2$	0,9995	99	23	0,1	0,5	0,38	1,26
C <sub>15</sub>	$Y = 1,08915 + 0,0206385 * X + 0,000179756 * X^2$	0,9985	86	6	0,2	0,7	0,54	1,78
C <sub>16</sub>	$Y = 27,847 + 1,07875 * X + 0,00138416 * X^2$	0,9920	97	14	0,01	0,04	0,03	0,11
C <sub>17</sub>	$Y = 0,108029 + 0,013561 * X + 1,93431e-005 * X^2$	0,9978	90	8	0,1	0,3	0,23	0,77
C <sub>18</sub>	$Y = 10,6534 + 1,36283 * X - 0,00102782 * X^2$	0,9819	98	21	0,1	0,2	0,17	0,57
C <sub>19</sub>	$Y = 0,0738317 + 0,00360981 * X - 2,38088e-007 * X^2$	0,9957	104	29	0,5	1,6	1,27	4,24
C <sub>20</sub>	$Y = 0,0116158 + 0,00515482 * X + 2,69411e-005 * X^2$	0,9959	99	17	1,7	5,7	4,44	14,79
C <sub>21</sub>	$Y = 0,015954 + 0,000742032 * X + 5,62892e-006 * X^2$	0,9989	84	30	0,3	1,1	0,83	2,75
C <sub>22</sub>	$Y = 0,0325407 + 0,00522966 * X + 2,98385e-006 * X^2$	0,9939	94	5	0,3	0,9	0,73	2,42
C <sub>23</sub>	$Y = 0,00624112 + 0,000262379 * X + 8,09693e-008 * X^2$	0,9914	103	14	0,9	3,0	2,35	7,84
C <sub>24</sub>	$Y = 0,23688 + 0,00850692 * X - 2,19536e-006 * X^2$	0,9897	93	29	0,1	0,4	0,33	1,10
C <sub>25</sub>	$Y = 0,0106164 + 0,00202595 * X + 6,96322e-007 * X^2$	0,9997	75	18	0,1	0,4	0,32	1,08
C <sub>26</sub>	$Y = 0,0117139 + 0,00304498 * X - 6,44225e-006 * X^2$	0,9985	70	30	0,1	0,3	0,24	0,81
C <sub>27</sub>	$Y = 0,00626541 + 7,47339e-005 * X$	0,9967	33	9	1,8	5,9	4,57	15,22
C <sub>28</sub>	$Y = 0,0509859 + 0,00368909 * X + 6,88737e-007 * X^2$	0,9998	85	16	1,0	3,2	2,50	8,35
Acide gallique	$Y = 0,0140184 + 0,000343334 * X + 2,65088e-007 * X^2$	0,9906	51	21	10,1	33,3	26,01	86,26
Acide linoléique	$Y = 0,628252 + 0,0184345 * X - 1,42932e-005 * X^2$	0,9956	82	31	0,1	0,3	0,26	0,88
Acide oléique	$Y = -0,000244144 + 0,000628763 * X + 1,53339e-006 * X^2$	0,9912	77	22	8,6	28,6	22,18	74,02

## Annexe VI: Tableau de synthèse des résultats du développement analytique pour des amines

Composé	Equation	R <sup>2</sup>	Rendement (%)	CV (%)	LOD(ng)	LOQ(ng)	LOD(pg m <sup>3</sup> )	LO(pg m <sup>3</sup> )
aniline	$Y = 0,127631 + 0,000801861 * X + 1,71035e-006 * X^2$	0,9927	79	12	3,41	11,36	8,83	29,40
Benzylamine	$Y = 0,0899662 + 0,00377192 * X + 4,55022e-005 * X^2$	0,9992	27	25	2,27	7,58	5,88	19,61
N-Methylaniline	$Y = 0,182524 + 0,00500246 * X + 2,4267e-006 * X^2$	0,9969	77	28	1,63	5,43	4,22	14,07
M-Toluidine	$Y = 0,0604089 + 0,00235973 * X + 8,38678e-007 * X^2$	0,9989	105	17	0,87	2,90	2,25	7,50
N,N-Dimethylaniline	$Y = 0,0673953 + 0,000395884 * X + 8,82297e-007 * X^2$	0,9916	53	10	5,66	18,87	14,65	48,83
2-Chloroaniline	$Y = 0,105256 + 0,00154255 * X + 1,8364e-007 * X^2$	0,9967	80	5	0,05	0,17	0,13	0,44
2-Ethylaniline	$Y = 0,115523 + 0,00517471 * X + 2,3818e-006 * X^2$	0,9875	86	26	3,09	10,31	8,00	26,68
4-Ethylaniline	$Y = 0,0166683 + 0,00068883 * X + 9,57227e-008 * X^2$	0,9986	89	29	0,64	2,13	1,65	5,51
3-Chloroaniline	$Y = -5,65814e-005 * X + 1,10302e-005 * X^2$	0,9958	83	16	0,18	0,58	0,45	1,51
4-chloroaniline	$Y = 0,0034734 + 0,00375058 * X + 1,17836e-006 * X^2$	0,9897	67	12	0,17	0,58	0,45	1,51
2,6-DiChloroaniline	$Y = 0,0346299 + 0,00732288 * X + 2,42771e-005 * X^2$	0,9899	113	8	0,03	0,10	0,07	0,25
4-Methyl-o-phenylenediamine	$Y = 0,0149574 + 0,00050941 * X + 3,75864e-007 * X^2$	0,9983	76	32	27,27	90,91	70,58	235,27
2,4-Dichloroaniline	$Y = 0,481918 + 0,00216383 * X + 2,79385e-005 * X^2$	0,9977	90	11	0,29	0,98	0,76	2,53
2,5-Dichloroaniline	$Y = 0,481918 + 0,00216383 * X + 2,79385e-005 * X^2$	0,9977	90	20	0,29	0,98	0,76	2,53
(-)-Nicotine	$Y = 0,0170446 + 2,61785e-005 * X + 5,76916e-007 * X^2$	0,9998	71	22	0,10	0,34	0,26	0,87
2,3-Dichloroaniline	$Y = 0,0482675 + 0,00012147 * X + 1,81647e-005 * X^2$	0,9963	112	20	0,03	0,09	0,07	0,23
3,5-Dichloroaniline	$Y = 0,00148452 + 0,00204577 * X + 4,49459e-006 * X^2$	0,9976	83	18	0,82	2,74	2,13	7,09
2-Nitroaniline	$Y = 0,00751997 + 0,000695587 * X + 2,35071e-007 * X^2$	0,9825	71	6	0,75	2,50	1,94	6,47
3,4-Dichloroaniline	$Y = 0,0158889 + 0,00373594 * X + 1,46031e-006 * X^2$	0,9939	74	25	2,04	6,80	5,28	17,61
3-Nitroaniline	$Y = 0,00131297 + 0,00214225 * X + 2,74482e-007 * X^2$	0,9983	94	18	10,34	34,48	26,77	89,24
1-Naphtylamine	$Y = 0,00026477 + 0,000479469 * X + 9,3276e-007 * X^2$	0,9936	77	15	1,69	5,62	4,36	14,54
Diphenylamine	$Y = 0,0190874 + 0,00764652 * X + 1,30626e-005 * X^2$	0,9937	86	9	0,13	0,42	0,32	1,08
4-Nitroaniline	$Y = 0,00792935 + 8,85951e-005 * X + 7,57415e-008 * X^2$	0,9960	96	28	0,36	1,19	0,92	3,07
4-aminobiphenyl	$Y = 0,00919336 + 6,34014e-005 * X + 1,31705e-007 * X^2$	0,9989	100	30	0,11	0,35	0,28	0,92

## Annexe VII : Concentrations atmosphériques moyennes annuelles en utilisant la mousse SiC comme PAS et AAS-LVS pour les pesticides



## Supansa CHIMJARN

Prélèvement simultané de nombreuses familles de molécules organiques sur des adsorbants à base de carbure de silicium(NMC@SiC®).  
Application à l'échantillonnage actif et passif dans l'air ambiant

### Résumé

Les composés organiques semi volatiles (COSVs) sont rejetés continuellement dans l'atmosphère, ce qui rend leur analyse importante pour évaluer la qualité de l'air ambiant. Le nouveau matériau comme la mousse NMC@SiC® a été choisi comme échantillonneur passif dans l'air. Ce mousse de Carbure de Silicium (SiC) greffé présente des propriétés (telles que surface spécifique et porosité) qui en font un adsorbant mixte permettant de piéger phase gazeuse et phase particulaire. La campagne a été réalisée sur six sites à Strasbourg et alentours entre juin 2018 et fin février 2020 et à côté du site au centre de Strasbourg, un échantillonneur actif est exploité en parallèle. Les composés ciblés dans ce travail étaient les HAP, PCB, les pesticides organochlorés et non organochlorés, les phénols, les acides et les amines. Une couplage de méthode analytique entre ASE, SPE et SPME a été développé et optimisée pour ces composés. La méthode optimisée permet d'obtenir de faibles LOD et LOQ pour les composés recherchés. Le prélèvement réalisé par l'échantillonneur passif et actif permet de déterminer les débits d'échantillonnage qui sont comparables aux valeurs publiés dans la littérature pour la mousse PUF et la résine XAD-2. Les résultats de campagnes obtenues de chaque site sont convertis en  $\text{ng m}^{-3}$ , ce qui permet de montrer l'efficacité de cette mousse. Elle peut adsorber un grand nombre de composés plus volatils comme des pesticides, des composés moins volatils comme les HAPs et PCBs lourds, et avec son hydrophobicité faible, elle permet de piéger des composés polaires (phénols et acides). De plus, les campagnes ont montré les tendances de concentrations de composés sur chaque site étudiés et les différentes variations temporelles.

Mots-clés : échantillonnage passif de l'air, COSVs, mousse de SiC, ASE, SPE, SPME, HAP, PCB, pesticides, débit d'échantillonnage

### Abstract

Semi-volatile organic compounds (SVOCs) are continuously released into the atmosphere, lead to their analysis important for understanding ambient air quality. New material like NMC@ SiC® foam is chosen as the passive sampler in air. This grafted Silicon Carbide (SiC) foam exhibits properties (such as specific surface area and porosity) which make it a mixed adsorbent making it possible to trap gas phase and particulate phase. The campaign was carried out at the six sites in Strasbourg and the surrounding area during from June 2018 until the end of February 2020 and next to a site in the centre of Strasbourg, the active sampler is operated in parallel. The compounds targeted in this work were PAHs, PCBs, organochlorine and non-organochlorine pesticides, phenols, acids and amines. An analytical method coupling between ASE, SPE and SPME has been developed and optimized for these compounds. The optimized method achieves low LOD and LOQ for the desired compounds. The sample taken by the passive and active sampler makes it possible to determine the passive flow rates which are comparable to the values published in the literature for PUF foam and XAD-2 resin. The campaign results obtained from each site are converted into  $\text{ng m}^{-3}$ , which shows the efficiency of this foam. It can absorb large numbers of more volatile compounds like pesticides, less volatile compounds like heavy PAHs and PCBs, and with its low hydrophobicity allows it to trap polar compounds (phenols and acids). In addition, the companions showed the trends in the concentration of compounds at each site studied and the different temporal variation.

Keywords : passive air sampling, SVOCs, SiC foam, ASE, SPE, SPME, PAHs, PCBs, pesticides, sampling rate