

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

Alexandre ALBINET

Directeurs de thèse : H. BUDZINSKI - E. VILLENAVE

Correspondant INERIS : E. LEOZ GARZIANDIA

Plusieurs études sur la toxicité des particules dans l'air ambiant montrent que la phase polaire, qui contient entre autres des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques oxygénés et nitrés (OHAP et NHAP), est plus toxique que la fraction aromatique contenant les HAP classiques. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail était de caractériser chimiquement les NHAP et OHAP dans l'air ambiant de différents milieux (trafic, urbain, péri-urbain, rural et altitude). Les prélèvements ont été réalisés dans le cadre du programme de recherche Pollution des Vallées Alpines (POVA) au cours de l'hiver 2002-2003 et de l'été 2003 et dans la région de Marseille l'été 2004. Les deux phases, gazeuse et particulaire, ont été étudiées et une caractérisation des particules par tranche granulométrique a également été effectuée. Les résultats obtenus sur les OHAP et les NHAP ont permis d'alimenter la base de données très limitée sur ce type de composés et ce pour des atmosphères variées. Le développement d'une méthode d'analyse simultanée par GC/NICI-MS des NHAP et OHAP sur des matrices complexes, facile à mettre en œuvre et utilisable en routine, nous a permis de montrer que les niveaux de concentrations des OHAP dans l'air ambiant sont du même ordre de grandeur que ceux des HAP alors que les concentrations des NHAP sont de 1 à 2 ordres de grandeur inférieures. L'estimation du risque cancérigène à partir de facteurs d'équivalence toxique montre que le risque attribué aux NHAP peut atteindre 20% du risque total. L'étude de rapports spécifiques de NHAP a montré que sur les sites proches des sources de pollution, les NHAP ont une origine primaire forte alors que leur formation par réaction en phase gazeuse est évidente en été sur les sites ruraux éloignés des sources directes de pollution et qu'elle a lieu principalement de jour, initiée par OH. Il apparaît que les émissions des véhicules essence sont une source non négligeable de NHAP et de OHAP dans l'atmosphère. Le OHAP 9,10-anthraquinone présente une double origine (primaire diesel et formée par photochimie) sans pour autant pouvoir distinguer le lieu de la formation (sur le support du prélèvement ou dans l'atmosphère). La partition entre les deux phases des HAP, OHAP et NHAP, est extrêmement dépendante de la masse moléculaire du composé considéré et de la température. L'étude de cette partition semble pouvoir apporter des informations quant à l'origine primaire ou secondaire des dérivés des HAP. Enfin, les HAP, OHAP et NHAP sont essentiellement (>80%) associés à la fraction fine de l'aérosol ( $D_p < 1.3 \mu\text{m}$ ) et ce quelque soit la saison considérée (hiver et été). Les caractéristiques chimiques des différentes classes de composés (polarité...) peuvent néanmoins jouer un rôle quant à leur distribution en taille.

*Mots clés : HAP, NHAP, OHAP, distribution en taille, partition gaz/particule, artefacts de prélèvement, pollution atmosphérique.*

## Abstract

Several studies on the toxicity of the particles in the ambient air show that the polar phase, which contains the oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs and NPAHs), is more toxic than the aromatic fraction containing the PAH. In this context, the objective of this study was to chemically characterize the NPAHs and OPAHs in ambient air on various sites (traffic, urban, suburban, rural and altitude). Samplings were performed within the framework of the French research program Pollution des Vallées Alpines (POVA) during the winter 2002-2003 and the summer 2003 and in the area of Marseille in summer 2004. Both, ambient air particulate and gas phases were sampled and particle size distribution was also studied. The results obtained on the OPAHs and the NPAHs contribute to increase the data base even still limited on these compounds. First, we developed a routine analytical method for the simultaneous quantitative determination of NPAHs and OPAHs in complex environmental matrices, using GC/NICI-MS. Results from the field campaigns show that, OPAH concentration levels were of the same order of magnitude as PAHs while NPAH concentrations were one to two orders of magnitude lower. Carcinogenic risk was estimated using toxic equivalent factors. NPAHs could contribute to 20% of the total risk. Study of source specific ratios clearly showed these compounds have a primary origin at the sites close to the sources of pollution whereas production of secondary NPAHs by gas phase reactions was prevalent at the rural sites far to the direct sources of pollution and initiated by OH (day-time reactions). The study of NPAH and OPAH sources suggested that gasoline engines were an important source of such compounds. The OPAH 9,10-anthraquinone presents a double origin: primary diesel emission and photochemical processes without to be able to discriminate when the formation occurred (before or during the sampling). The fraction of PAHs, OPAHs and NPAHs associated with the particle phase was strongly depending on their vapour pressure and the ambient temperature. Sources of these compounds take a part in their gas/particle partitioning which can bring information on their primary or secondary origin. Finally, during both, the winter and summer period, PAHs, OPAHs and NPAHs were mainly associated (>80%) with fine particles ( $D_p < 1.3 \mu\text{m}$ ). The differences of chemical properties of the classes of compounds (polarity...) could account in their particle size distribution.

*Keywords: PAH, NPAH, OPAH, particle size distribution, gas/particle partitioning, sampling artefacts, atmospheric pollution*