

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

Par Emilie PERRAUDIN

**POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR**

SPECIALITE : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENT

**Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)
adsorbés sur des particules modèles d'intérêt atmosphérique :
mesures cinétiques, développements analytiques et analyse des
produits d'oxydation**

soutenue le 15 décembre 2004, devant le jury composé de :

Jean-Claude Rayez (Directeur de recherche, CNRS)

Président

Françoise Behar (Directeur de recherche, IFP)

Rapporteur

Cornelius Zetsch (Professeur, Université de Bayreuth)

Rapporteur

Jean-François Doussin (Maître de conférences, Université Paris 7)

Examineur

Hélène Budzinski (Directeur de recherche, UMR 5472)

Directeur de thèse

Eric Villenave (Maître de conférences, Université Bordeaux 1)

Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Je remercie M. Jean-Claude Rayez, directeur du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM) et M. Philippe Guarrigues, directeur du Laboratoire de Physico-Toxico-Chimie des systèmes naturels (LPTC), pour m'avoir accueillie dans leurs laboratoires respectifs afin d'effectuer ce travail de thèse.

Je remercie le CNRS et la Région Aquitaine de m'avoir accordé leur confiance en finançant cette thèse.

Je remercie Mme Françoise Béhar et Mr Cornelius Zetsch et Jean-François Doussin pour avoir jugé ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Mme Hélène Budzinski (LPTC) et à Eric Villenave (LPCM), pour avoir encadré ces travaux avec confiance, enthousiasme, disponibilité, et rigueur. Ils m'ont permis de réaliser ce travail dans d'excellentes conditions matérielles, et m'ont donné l'occasion de présenter les résultats obtenus dans de nombreux congrès, nationaux et internationaux. Je leur suis grandement reconnaissante d'avoir rendu ces trois années enrichissantes, épanouissantes et surtout passionnantes.

Je remercie Mme Colette Belin et M. Bernard Desbat pour m'avoir initiée respectivement à la technique de microscopie à force atomique et à la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse, avec enthousiasme et gentillesse, et pour m'avoir toujours encouragé.

Je suis particulièrement reconnaissante à M. Stéphane Rullier et M. Eric Naillou pour leur contribution à la réalisation des montages utilisés dans ces travaux ; ils ont su répondre avec une grande disponibilité à tous mes problèmes.

Je remercie Mme Jacqueline Bellocq pour ses nombreux conseils avisés et ses nombreux dépannages, et pour avoir su me faire profiter de sa grande expérience du travail analytique expérimental. Je tiens aussi à manifester toute ma reconnaissance à Karyn Le Menach qui m'a initié avec la plus grande rigueur, à l'analyse des HAP particuliers, à la maintenance des GC/MS, et à beaucoup d'autres choses encore... Je la remercie très vivement pour son immense disponibilité et sa bonne humeur.

Je souhaite remercier Mme Astrid Bergeat pour m'avoir aidée et encouragée lors des vacances que j'ai effectuées parallèlement à ce travail. Cette expérience m'a permis de confronter mon enthousiasme à la réalité de l'enseignement et a conforté mon désir d'allier cette activité au travail de recherche.

Je suis également reconnaissante à Mme Béatrice Angoin et M. Fata pour avoir su entretenir dans les deux laboratoires que j'ai fréquentés pendant cette thèse, un univers de travail propre, agréable, avec grand soin et bonne humeur.

Je remercie tous les membres des deux laboratoires, étudiants, permanents ou de passage, qui ont su rendre l'atmosphère agréable, chaleureuse, et propice à des discussions relaxantes ou stimulantes. Il ne m'est pas possible de rapporter tous leurs noms ici, mais parmi eux, il y a eu Williams, Jean-Christophe, Jean-Paul, Stéphane, Marc, Ana, Kévin...

Finalement, je tiens à remercier Pierre, mes parents, ma soeur et toute ma famille pour m'avoir soutenue et encouragée, et m'avoir toujours témoigné leur confiance.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	7
CHAPITRE I SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	13
I. 1. L'atmosphère	15
I. 2. Les particules solides atmosphériques	17
I. 2. 1. Origines et sources d'émission	17
I. 2. 2. Taille et autres propriétés granulométriques	18
I. 2. 3. Composition chimique	21
a. Les particules minérales	21
b. Les particules carbonées	22
I. 2. 4. Impact sanitaire	23
I. 2. 5. Impacts atmosphériques	25
I. 3. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	27
I. 3. 1. Sources	27
I. 3. 2. Propriétés physico-chimiques	27
I. 3. 2. Impact sur la santé	29
I. 3. 3. Les HAP dans l'atmosphère	32
a. Sources	32
b. Partage entre phases gazeuse et particulaire	34
c. Distribution granulométrique des HAP particuliers	35
d. Niveaux de concentration	37
I. 4. La réactivité des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'atmosphère	39
I. 4. 1. Notions de cinétique en phase hétérogène gaz/solide	39
a. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood	39
b. Le modèle de Langmuir-Rideal	40
I. 4. 2. Réactivité photo-photochimique	41
a. Aspect cinétique	41
b. Aspect mécanistique et produits de photo-dégradation	43
I. 4. 3. Réactivité chimique	46
a. En phase gazeuse	46
b. En phase hétérogène gaz/solide	50
I. 5. Objectifs de l'étude	58
Références bibliographiques	59

CHAPITRE II MATERIEL ET METHODES	71
II. 1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques	73
II. 2. Les particules solides	74
II. 2. 1. Choix de particules modèles	74
a. Particules de graphite	74
b. Particules de silice	75
II. 2. 2. Préparation des particules modèles	78
a. Nettoyage des particules	78
b. Enrobage des particules	79
c. Caractérisation chimique des particules	80
d. Conservation des particules	81
II. 3. Réaction des HAP particulaires avec NO ₂	82
II. 3. 1. Dispositif expérimental	82
II. 3. 2. Procédure expérimentale	83
a. Préparation de l'échantillon	83
b. Conditions expérimentales de la réaction	84
c. Après la réaction	84
II. 3. 3. Conditions de pseudo-premier ordre	85
II. 4. Réaction des HAP particulaires avec l'ozone	87
II. 4. 1. Dispositif expérimental	87
II. 4. 2. Procédure expérimentale	89
a. Préparation de l'échantillon	89
b. Conditions expérimentales de la réaction	89
c. Après la réaction	90
II. 4. 3. Conditions de pseudo-premier ordre	90
II. 5. Analyse des HAP particulaires	91
II. 5. 1. Quantification	91
II. 5. 2. Méthodes d'extraction	92
a. Extraction micro-ondes	92
b. Extraction par fluide pressurisé	93
II. 5. 3. Protocole analytique	96
II. 5. 4. Dosage des HAP par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	97
II. 5. 5. Calcul des concentrations en HAP	98
II. 5. 6. Validation du protocole analytique	99
II. 6. Analyse des données cinétiques	102
II. 6. 1. Constantes de vitesse de pseudo-premier ordre	102

II. 6. 2. Élémentarité de la réaction et traitement des données	103
II. 6. 3. Constantes de vitesse de second ordre	104
II. 6. 4. Détermination des incertitudes sur les constantes de vitesse	104
II. 7. Analyse des produits de réaction des HAP particulaires avec O ₃	106
II. 7. 1. Optimisation des conditions d'analyse pour l'identification des produits	106
a. Paramètres communs à tous les tests préliminaires	106
b. Utilisation de mercapto-éthanol	107
c. Dérivation des échantillons	109
d. Extraction des produits d'oxydation	110
II. 7. 2. Identification des produits majoritaires	112
a. Conditions retenues pour l'identification des produits de réaction	112
b. Méthode d'identification des produits d'oxydation	113
c. Produits d'oxydation identifiés	117
II. 7. 3. Dosage des produits identifiés	118
a. Quantification des produits identifiés	118
b. Optimisation de l'extraction	119
c. Protocole analytique optimisé	120
Références bibliographiques	121

CHAPITRE III ARTICLES 127

Article n°1 - Comparaison des techniques d'extraction assistée par micro-ondes focalisées et par fluide pressurisé pour l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés sur des particules 131

Article n°2 - Etude cinétique des réactions du dioxyde d'azote (NO₂) avec treize hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés sur des particules de silice 159

Article n°3 - Etude cinétique des réactions de l'ozone avec treize hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés sur des particules atmosphériques modèles 183

Article n°4 - Identification et quantification des produits majoritaires issus de la réaction de l'ozone avec le phénanthrène et l'antracène adsorbés sur des particules 221

CHAPITRE IV SYNTHÈSE	243
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	269
ANNEXES	275

LISTE DES ABBREVIATIONS

An	anthracène
BaA	benzo[a]anthracène
BeP	benzo[e]pyrène
BaP	benzo[a]pyrène
BghiP	benzo[ghi]pérylène
BkF	benzo[k]fluoranthène
BSTFA	bis(triméthylsilyl)-trifluoro-acétamide
CG-SM	chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
Chrys	chrysène
Cor	coronène
DaIP	dibenzo[a,l]pyrène
Fluo	fluoranthène
fMAE	focused microwave assisted extraction (extraction assistée par micro-ondes focalisées)
HAP	hydrocarbure aromatique polycyclique
IP	indéno[1,2,3,cd]pyrène
N	naphtalène
NIST	National Institute of Standards and Technology
PFE	pressurised fluid extraction (extraction par fluide pressurisé)
Phe	phénanthrène
PM	particulate matter (matière particulaire)
Pyr	pyrène
SIM	selected ion monitoring
SRM	standard reference material
US EPA	United States Environmental Protection Agency

INTRODUCTION

L'atmosphère est un élément essentiel de notre écosystème, et sa qualité s'est dégradée rapidement en raison de l'accroissement exponentiel de l'urbanisation et de l'industrialisation, conjointement au développement de la société de consommation. Les nuisances atmosphériques ne sont pourtant pas récentes ; au XII^{ème} siècle déjà, le philosophe M. Maimonides comparait l'air vicié des villes à celui des campagnes (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986). Cependant, la problématique de la pollution atmosphérique et le débat public sur les changements climatiques sont désormais placés, de plus en plus fréquemment au centre de l'actualité, mis en avant par les conditions climatiques exceptionnelles (canicule, sécheresse, absence de vent, tempêtes, inondations). On assiste en effet, depuis une trentaine d'années environ, à une prise de conscience collective de la gravité de la situation.

La protection de l'environnement et la lutte contre la pollution atmosphérique sont donc devenues des soucis majeurs de notre société. La loi française sur l'air du 30 décembre 1996 définit la pollution atmosphérique comme « l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre la santé humaine en danger, à nuire aux ressources biologiques ou aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives ».

Pour prendre les mesures adaptées afin de mieux contrôler et de limiter les niveaux de pollution atmosphérique, il faut pouvoir comprendre et expliquer les processus responsables de cette pollution. En effet, lorsque des espèces chimiques sont introduites dans l'atmosphère, la question de leur devenir, c'est-à-dire connaître et évaluer les processus auxquels ces espèces seront soumises ainsi que le résultat de ces processus, est essentielle. C'est le rôle de la physico-chimie de l'atmosphère.

Parmi les nombreux composés émis dans l'atmosphère, certains, dont les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), sont des composés toxiques, possédant parfois un pouvoir mutagène et/ou cancérigène. Les HAP sont introduits dans l'atmosphère principalement par voie pyrolytique et les sources atmosphériques de ces composés sont majoritairement anthropiques. Dans l'atmosphère, ils se trouvent partagés entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Associés à de fines particules, ils sont susceptibles d'être inhalés profondément dans le système respiratoire et d'engendrer des effets néfastes sur la santé. Ce sont donc des polluants atmosphériques importants. L'étude de leur devenir dans l'atmosphère est donc primordiale pour estimer leur impact sanitaire, mais également pour évaluer leur participation aux processus physico-chimiques atmosphériques, et contribuer à une description plus juste de ces processus. Si les processus de dégradation de ces composés en phase gazeuse sont relativement bien compris, il n'en est pas de même pour les processus multiphasiques, et particulièrement pour les réactions de ces composés à l'interface gaz/solide. Ce travail propose donc de documenter le devenir des HAP dans l'atmosphère et d'évaluer l'influence, sur leur réactivité, des paramètres physico-chimiques des particules auxquelles ils se trouvent associés.

Afin de structurer cette étude, les questions suivantes ont été formulées :

- ▶ Les HAP adsorbés sur des particules solides sont-ils dégradés dans les conditions atmosphériques ?
- ▶ Quels sont les processus majoritaires de perte des HAP particulaires dans l'atmosphère ?
- ▶ A quelle(s) vitesse(s) sont-ils dégradés ?
- ▶ Quels sont leurs produits de dégradation ?
- ▶ Les sources de particules dans l'atmosphère étant très diverses (érosion, combustion, condensation), les propriétés physico-chimiques de l'aérosol atmosphérique sont d'une très grande diversité. La dégradation des HAP est-elle influencée par la nature chimique et les propriétés granulométriques des particules sur lesquelles ils sont adsorbés ?

La synthèse bibliographique présente, dans un premier temps, le contexte et l'intérêt de cette étude. Les protocoles analytiques, les dispositifs expérimentaux, et la méthode de traitement des données sont ensuite exposés dans la partie « Matériels et méthodes ». Le troisième chapitre, sous forme de quatre articles, est consacré à la présentation des résultats et à leur discussion. Le premier article présente l'étude menée pour optimiser l'extraction des HAP particulaires. Les deuxième et troisième articles présentent les deux études cinétiques, réalisées pour les réactions de 13 HAP adsorbés sur des particules solides avec deux oxydants d'intérêt atmosphérique : le dioxyde d'azote (NO_2) et l'ozone (O_3). Les données cinétiques, obtenues pour différents types de particules y sont comparées. Le quatrième article présente la détermination des produits majoritaires de la réaction du phénanthrène et de l'anthracène particulaires avec l'ozone. Une brève synthèse résume finalement le travail dans son ensemble.

CHAPITRE I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. L'atmosphère

L'atmosphère est l' "enveloppe gazeuse" qui entoure une étoile ou une planète. L'atmosphère terrestre est composée de plusieurs couches concentriques, dont les limites correspondent à des inversions du gradient vertical de température (**Figure I. 1**). La troposphère est la couche atmosphérique la plus basse : c'est le réceptacle de toutes les émissions atmosphériques, d'origines naturelles et anthropiques. Lorsqu'un composé est émis dans la troposphère, il peut y subir des réactions photochimiques et y être dégradé, ou être transporté vers la stratosphère ou encore être déposé à la surface terrestre (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986).

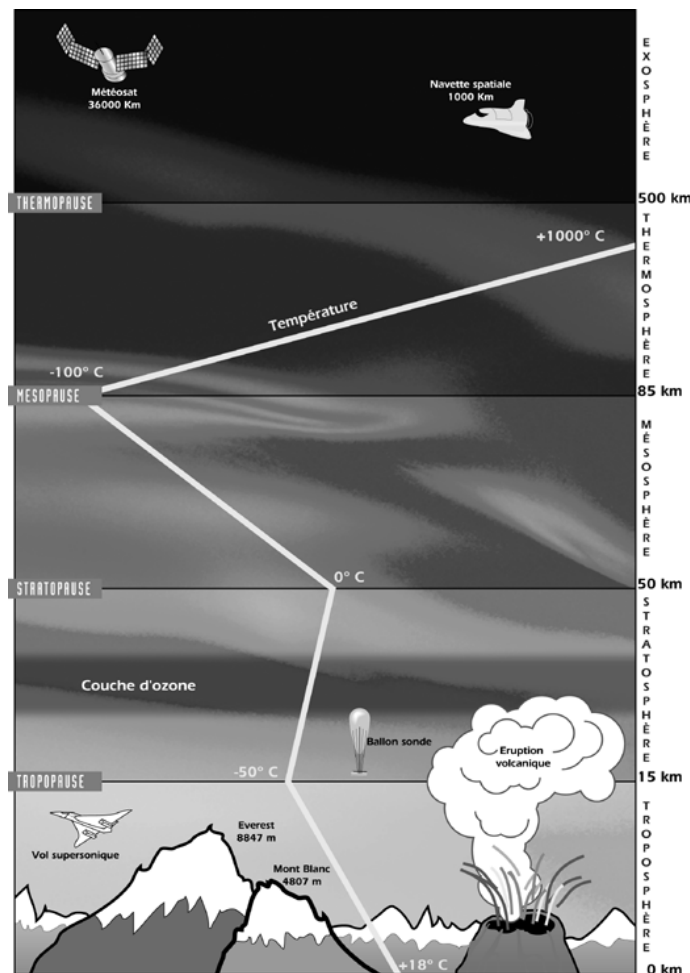


Figure I. 1 Profil vertical de l'atmosphère, d'après l'Association pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique (<http://www.appa-ds.com/cdrom/dossiers/dos01elv.htm>).

L'atmosphère est principalement constituée d'espèces chimiques à l'état gazeux, dont, environ 78% de diazote (N_2), 21% de dioxygène (O_2) et 1% d'argon (Ar). En plus de ces trois espèces majoritaires qui constituent 99,96% de son volume, l'atmosphère contient un très grand nombre d'autres espèces chimiques comme les gaz rares (néon, krypton, xénon), les oxydes de carbone, d'azote et de soufre, le dihydrogène, l'eau, le méthane, l'ozone, l'ammoniac, les acides chlorés, nitrés et soufrés, un grand nombre de composés organiques saturés, insaturés, aromatiques, oxygénés, soufrés et nitrés, ainsi que des espèces instables tels que les radicaux hydroxyle (OH), hydroperoxyde (HO_2), peroxydes...

Cependant, l'atmosphère n'est pas uniquement constituée d'espèces à l'état gazeux et parmi les composés cités précédemment, nombreux sont ceux qui se trouvent directement à l'état condensé ou bien associés à des particules liquides ou solides. Bien que longtemps pensée comme un système homogène, l'atmosphère est désormais considérée comme un système multiphasique, dynamique et complexe. En effet, de nombreuses études expérimentales ont montré l'importance des interactions entre les différentes phases gazeuse, liquide, et solide, par rapport aux processus de la seule phase gazeuse (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986). Différents travaux de modélisation et de simulation de la physico-chimie troposphérique ont également révélé que la prise en compte de ces interactions pouvaient être capitale dans la description des processus physico-chimiques de l'atmosphère (Rossi, 1996, Ravishankara, 1997).

Par conséquent, si les processus physico-chimiques atmosphériques ont été très étudiés en phase gazeuse, et cela depuis plusieurs décennies, le développement des travaux consacrés aux processus dits "hétérogènes" est plus récent. La connaissance du compartiment atmosphérique et des processus qui s'y déroulent reste encore très incomplète. L'intérêt et la motivation suscités par l'étude des réactions hétérogènes sont donc considérables, et sont à l'origine de ce travail. Cette étude se consacre toutefois à un domaine restreint des réactions hétérogènes, et plus précisément aux réactions entre des radicaux en phase gazeuse et des molécules organiques adsorbées sur des particules solides.

I. 2. Les particules solides atmosphériques

Les particules solides en suspension dans l'atmosphère sont d'une très grande diversité, à la fois dans leurs origines, leurs sources d'émission ou leurs voies de formation, leurs compositions chimiques et leurs propriétés physiques, toutes ces caractéristiques pouvant en plus, évoluer avec leur âge et selon leur devenir. Les aérosols atmosphériques sont souvent le résultat du mélange de particules et de gaz de provenances variées : ils constituent donc des milieux particulièrement complexes. L'étude de leur impact sur la physico-chimie troposphérique ainsi que, dans un cadre sanitaire, sur les végétaux, les animaux et la santé humaine nécessite une connaissance approfondie des caractéristiques des particules qui les composent.

I. 2. 1. Origines et sources d'émission

Les particules atmosphériques peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. Les particules d'origine naturelle sont formées principalement :

- ▶ par action mécanique de l'eau, du gel ou du vent sur les roches, les sols ou les sables,
- ▶ par évaporation de particules liquides comme dans le cas de la formation des sels marins,
- ▶ lors de processus de combustion tels que les feux de forêt et les éruptions volcaniques,
- ▶ lors de processus biologiques conduisant à l'émission de pollens, virus, débris végétaux...
- ▶ par condensation ou réactions de composés émis en phase gazeuse.

Dans ce dernier cas, on parle d'émission secondaire, par opposition aux particules primaires, émises directement à l'état solide. Les terpènes, émis par la végétation, sont par exemple impliqués dans la formation d'aérosols organiques secondaires (SOA).

L'activité humaine génère aussi des particules solides, principalement par combustion de biomasse et de pétrole ou de produits dérivés, pour la production d'électricité, l'incinération des déchets, les industries et les transports. Les autres sources anthropiques de particules sont liées aux activités industrielles telles que la plâtrerie et la

cimenterie, à la construction de bâtiment, à l'usure de matériaux de synthèse tels que les pneus, les revêtements des routes... L'émission en phase gazeuse de composés produits par des activités humaines peut aussi conduire à la formation d'aérosols secondaires, notamment lors d'épisode de smog photochimique.

La part de particules atmosphériques émises par des sources naturelles est largement majoritaire, à l'échelle terrestre (**Tableau I. 1**).

Références	Émissions (Tg/an)	
	Origine naturelle	Origine anthropique
Renoux et al. (1998)	800-1850	185-415
Andreae et al. (1995)	2150-23460	245-605
D'Almeida et al. (1991)	1940-13430	188-565

Tableau I. 1 Quantités de particules émises dans l'atmosphère (en Tg/an) d'après trois estimations.

I. 2. 2. Taille et autres propriétés granulométriques

Le mode de formation des particules atmosphériques va fortement influencer leurs propriétés physiques et leur granulométrie. La **Figure I. 2** présente les trois principaux domaines de taille de particules mesurées dans l'atmosphère, en fonction de leur mode de formation.

- ▶ Les particules ultra-fines, encore appelées particules de nucléation ou noyaux d'Aitken (diamètre < 80 nm) sont issues de la conversion gaz-solide, c'est à dire de la condensation, et/ou polymérisation d'espèces gazeuses de faibles pression de vapeur saturante.
- ▶ Les particules fines, dites aussi particules d'accumulation, (80 nm < diamètre < 2 µm) résultent de la coagulation de particules ultra-fines, entre elles et avec d'autres particules fines ou de la condensation sur des particules fines, d'espèces gazeuses par nucléation hétérogène.
- ▶ Les grosses particules (diamètre > 2 µm) sont formées principalement lors de processus mécaniques ou biologiques.

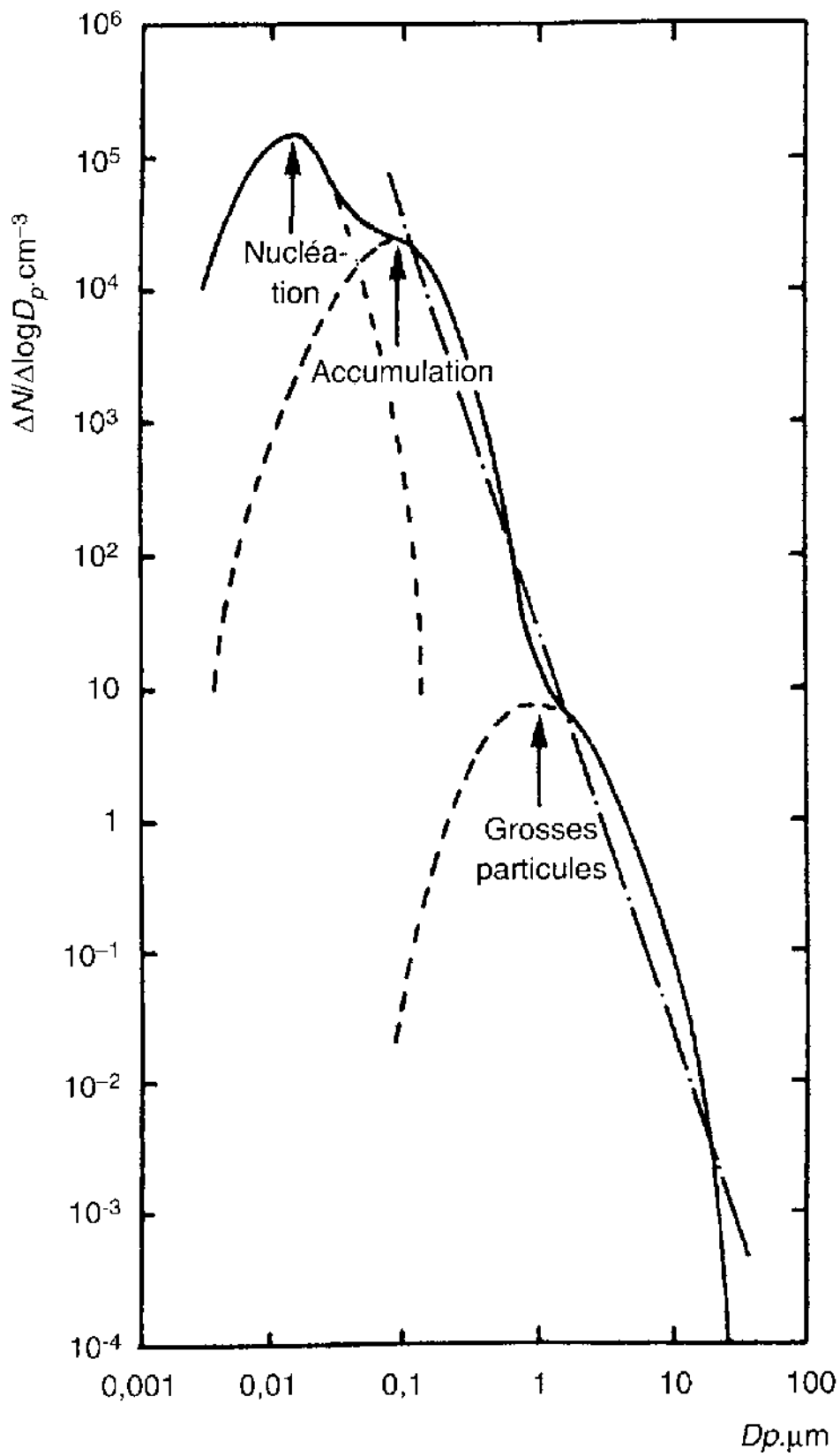


Figure I. 2 Les trois composantes de l'aérosol atmosphérique selon leur voie de formation, d'après Renoux et al. (1998).

La taille des particules conditionne le temps de résidence de celles-ci dans l'atmosphère. L'élimination, par dépôt sec (sédimentation gravitationnelle) ou humide (lessivage par incorporation des particules solides dans les gouttelettes) sera d'autant plus rapide que les particules seront grosses. De plus, il a été montré que l'impact sanitaire des particules dépend fortement de leur taille. Cet aspect sera développé plus loin dans ce chapitre (1.2.4. Impact sanitaire).

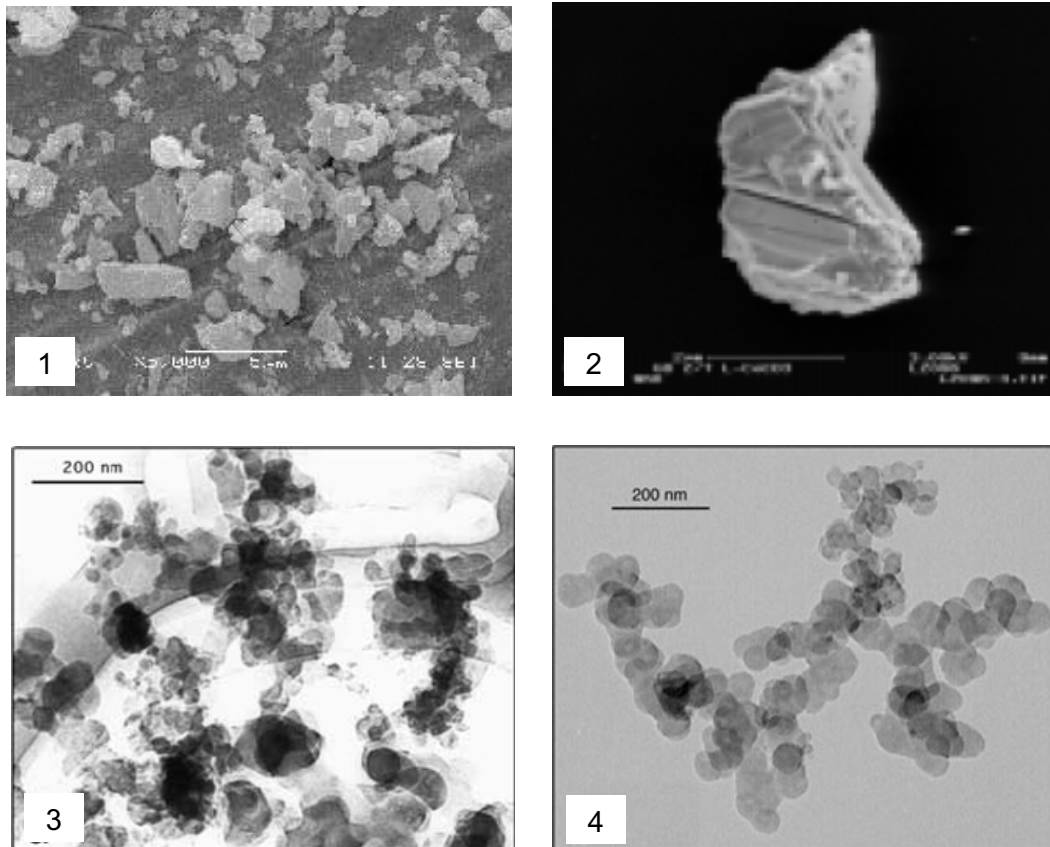


Figure 1.3 Images de différents types de particules atmosphériques.

Image 1 Particules de feldspath (microscopie à balayage électronique) d'après Klockars (<http://www.ktl.fi/sytt/abstracts/klocka.htm>).

Image 2 Particule de CaCO₃ (diffusion rayons X) d'après Grassian et Carmichael (<http://www.atmos.anl.gov/ACP/2002presentations/Carmichael02.pdf>).

Image 3 Agrégat de suies prélevé dans l'atmosphère de Phoenix, Arizona, Etats-Unis d'Amérique (microscopie électronique à transmission), d'après K. Katrenak (<http://7starm.asu.edu/soot.html>).

Image 4 Agrégat de suies prélevé à 2,1 km d'altitude au-dessus de l'océan, au large de la Tasmanie (microscopie électronique à transmission), d'après M. Pósfai (<http://7starm.asu.edu/soot.html>).

D'autres propriétés des particules, telles que la surface spécifique, la taille des pores ou l'hygroscopie sont souvent moins étudiées et moins détaillées dans la littérature que la taille des particules. Ce sont cependant des paramètres qui varient fortement en fonction des particules, et dont l'influence dans les réactions hétérogènes peut être importante. Ces propriétés sont donc des indicateurs complémentaires et pertinents pour la description des particules atmosphériques, et de leur devenir. La **Figure 1. 3** illustre la grande variété des particules atmosphériques.

I. 2. 3. Composition chimique

De même que leurs propriétés granulométriques, la composition chimique des particules atmosphériques est très variée et dépend fortement de leurs sources d'émission. On distingue souvent deux groupes principaux : les aérosols minéraux et les aérosols carbonés.

La production annuelle de particules minérales est estimée entre 2000 à 13 500 Tg.an⁻¹ (Andreae, 1995). L'apport de particules carbonées d'origine anthropique, localisé principalement dans les zones urbaines et péri-urbaines, représente environ 150 Tg.an⁻¹ (Andreae, 1995). Toutefois, des événements naturels tels que les feux de forêt, et les émissions volcaniques, telles que celle du Mont Pinatubo en 1991, peuvent contribuer jusqu'à hauteur de 10 000 Tg.an⁻¹.

a. Les particules minérales

Les particules minérales ou inorganiques regroupent essentiellement les particules émises lors de l'érosion de roches ou de sable et lors de la formation de sels marins. Les premières sont constituées d'éléments chimiques tels que le silicium, le calcium, l'aluminium, le fer, le potassium, le manganèse, le titane et le strontium, souvent sous forme d'oxydes, et en proportions variées, selon leurs sources. Les secondes contiennent de grandes quantités de chlorures, bromures, nitrates, sulfates et ammonium, sodium et potassium, les océans étant la principale source de chlorure de sodium dans l'atmosphère (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986). Certaines activités humaines (bâtiment, plâtrerie...) conduisent aussi à l'émission de particules de type minéral contenant principalement des oxydes de calcium, de silicium et d'aluminium. Les particules de glace et d'acides à l'état solide, situées dans la haute troposphère ou la stratosphère, font également partie de la classe des particules minérales.

b. Les particules carbonées

Bien que ce critère soit relativement flou, une particule est dite carbonée si elle contient une forte proportion de carbone. Les particules carbonées sont essentiellement issues des processus de combustion, d'origines naturelle ou anthropique. Elles ont généralement des diamètres inférieurs au micron.

On distingue deux fractions dans l'aérosol carboné : le carbone élémentaire et le carbone organique. Une des méthodes utilisées pour différencier ces deux fractions est basée sur le chauffage des particules en présence d'oxygène. La quantité de dioxyde de carbone formé pour une température inférieure à 450 °C correspond à la fraction organique (ou volatile) de l'aérosol. Cette composante est souvent reliée à la fraction extractible par solvant de l'aérosol. La quantité de dioxyde de carbone émise au-delà de 450 °C correspond au carbone élémentaire, appelé aussi "black carbon" ou carbone réfractaire (Lafon, 2000). Le rapport entre fraction élémentaire et organique informe sur les sources d'émission des particules. En effet, ce rapport varie fortement en fonction de la nature du combustible (bois, essence, carburant diesel...), des conditions de combustion (température, taux d'humidité, présence d'oxygène...).

La structure du carbone élémentaire s'apparente à du graphite impur. Il est constitué de petites sphérules de diamètre compris entre 20 à 50 nm (voir **Figure I. 3**), elles-mêmes constituées de nombreux cristallites ou unités structurales de base (USB) formées de couche de carbone possédant la structure hexagonale plan du graphite (Lelièvre, 2004). Ces unités structurales de base ne sont toutefois pas constituées uniquement de plans de graphène parfaits, mais contiennent des lacunes et des groupements oxygénés.

Les suies sont les particules carbonées qui ont la fraction de carbone élémentaire la plus élevée. Par exemple, les particules produites par les moteurs "diesel" contiennent plus de 50 % de carbone élémentaire (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986, Lary et al., 1999).

La fraction organique de l'aérosol carboné est constituée d'un mélange complexe d'espèces organiques condensées sur un noyau constitué de carbone réfractaire, ou formées avec ce noyau. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de cette fraction (Schauer, 1999, Reilly 1998) et plusieurs familles de composés ont été identifiées, dont les principales sont :

- ▶ les alcanes cycliques et linéaires (de C14 à C30 pour un moteur diesel, d'après Leotz-Garzianda, 1998, Leotz-Garzianda et al., 2000),
- ▶ les acides alcanoïques et dicarboxyliques (Rogge et al., 1993a, Wang et al., 2002),
- ▶ les composés oxygénés: alcools, aldéhydes et cétones linéaires et aromatiques (Oros et Simoneit, 2001a et 2001b),
- ▶ les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ces derniers ont été parmi les plus documentés en raison du fort caractère toxique et cancérigène de certains d'entre eux. Ils seront décrits plus en détail dans la suite de ce chapitre.

I. 2. 4. Impact sanitaire

L'impact des particules atmosphériques sur la santé a été confirmé dans plusieurs études épidémiologiques (Abbey et al., 1999, Salvi et al., 1999, Peters et al., 1997). Les effets des particules sur la santé sont principalement liés à deux facteurs : la taille des particules et leur composition chimique.

La taille des particules est un facteur important dans le processus d'inhalation, et l'inhalation est la voie majoritaire d'introduction des particules dans l'organisme, en dehors de l'ingestion. Plus les particules sont fines, plus leur pénétration dans le système respiratoire est profonde.

- ▶ Les particules les plus grosses (diamètre > 10 μm) sont filtrées par le système ciliaire du nez et ne parviennent pas à pénétrer dans le système respiratoire.
- ▶ Entre 2 et 10 μm de diamètre, les particules sont arrêtées dans les voies respiratoires supérieures (larynx, trachées, bronches) et peuvent être éliminées relativement rapidement par des mécanismes naturels tels que la toux.
- ▶ En deçà de 2 μm de diamètre, les particules peuvent atteindre les alvéoles pulmonaires, provoquer une irritation des parois alvéolaires et les composés adsorbés sur ces particules peuvent alors éventuellement passer la barrière sanguine et induire des effets néfastes sur d'autres organes.

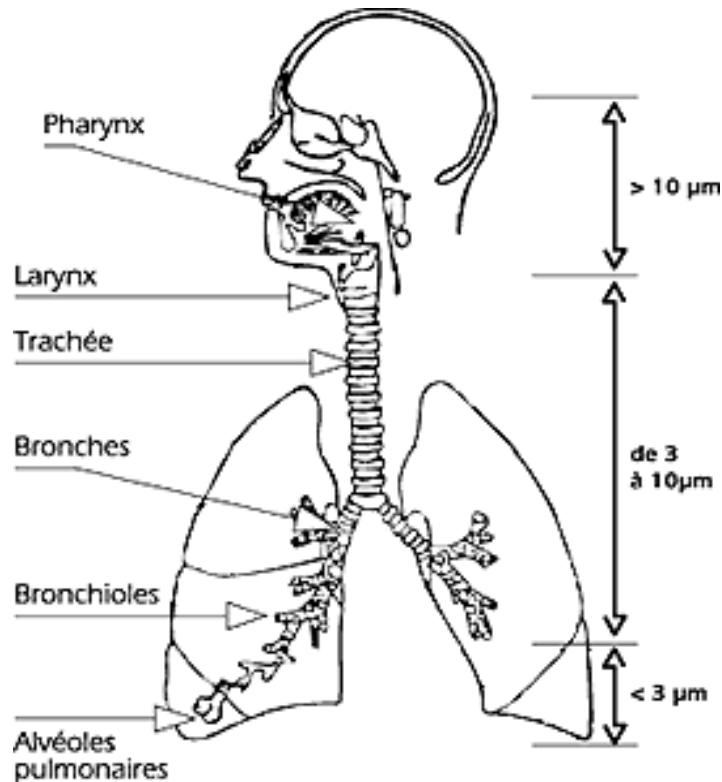


Figure I. 4 Schéma de la pénétration des particules dans l'appareil respiratoire, d'après l'APPA (Dechenaux, et al., 1998).

De plus, la forme des particules inhalées participe aussi à leur éventuelle nocivité. L'amiante, composée essentiellement d'aluminosilicates doit sa toxicité et son caractère cancérigène à la forme des fibres longues et fines qui composent ce matériau et qui sont émis lors de sa désagrégation (http://www.inrs.fr/htm/amiante_1_essentiel.html).

Enfin, la nature chimique des espèces formant les particules ou de celles qui leur sont associées après leur émission, influence grandement l'effet que les particules peuvent produire sur le plan sanitaire. Ces composés, inorganiques (acides, métaux) ou organiques, saturés, insaturés, aromatiques, chlorés, bromés, oxygénés, soufrés et nitrés, (hydrocarbures aromatiques polycycliques et dérivés, pesticides, dioxines, furanes...) peuvent avoir des caractères toxique, cancérigène ou mutagène.

Les particules atmosphériques ont aussi un effet néfaste sur les végétaux car en se déposant sur leurs feuilles, elles réduisent leur activité de photosynthèse.

La réglementation française du 15 février 2002 pour les particules en suspension de moins de 10 microns de diamètre (PM10) fixe une valeur guide de $30 \mu\text{g.m}^{-3}$ en moyenne annuelle, avec comme limites supérieures une moyenne journalière de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ et une moyenne annuelle de $40 \mu\text{g.m}^{-3}$. La directive européenne 1999/30/CE concernant ces mêmes particules stipule une valeur journalière maximale de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$, similaire à la valeur fixée par la réglementation française, mais également une valeur annuelle maximale de $20 \mu\text{g.m}^{-3}$, inférieure à la valeur fixée par la réglementation française. De plus, le Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France recommande les valeurs moyennes (sur 24 heures mobiles) de 80 et $125 \mu\text{g.m}^{-3}$ comme seuils d'information et d'alerte respectivement (d'après l'Association pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique, site régional, www.atmo-rhonealpes.org).

I. 2. 5. Impacts atmosphériques

La participation des aérosols dans les processus physico-chimiques de l'atmosphère est désormais reconnue. Toutefois, les différents rôles qu'ils jouent dans le compartiment atmosphérique sont encore loin d'avoir été complètement élucidés et l'évaluation de leurs effets demeure entourée de grandes incertitudes (IPCC, 2001). Il est très difficile d'estimer l'impact des particules du fait de la grande variabilité de leur composition et de leur concentration, selon la localisation géographique, la saison, et l'heure de la journée. Les modifications des propriétés de l'atmosphère, engendrées par la présence de particules et par les interactions entre les espèces chimiques des différentes phases interviennent aussi bien au niveau local qu'au niveau planétaire et selon des processus physiques et chimiques diversifiés.

- ▶ Les particules atmosphériques sont responsables de la majorité de la diffusion de la lumière observée notamment lors des épisodes de pollution urbaine, ayant pour conséquence la réduction de visibilité et la diminution du contraste, (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986). Par ailleurs, les particules carbonées, qui constituent la majeure partie de l'aérosol urbain, absorbent aussi en partie la lumière émise par le soleil.
- ▶ L'influence de l'aérosol atmosphérique sur le bilan radiatif de la Terre est une question clé pour comprendre et prévoir les changements climatiques planétaires (Brasseur et al., 1999). En effet, les particules, selon leur composition chimique absorbent ou réfléchissent les radiations solaires et contribuent ainsi à la fois au réchauffement et au refroidissement du climat.

Malgré les incertitudes, il semble que globalement, la tendance à un effet de refroidissement soit majoritaire.

- ▶ Les particules interviennent également indirectement dans les mécanismes climatiques. En jouant le rôle de noyaux de condensation, les particules favorisent la formation de nuages, et modifient ainsi le rapport des intensités lumineuses réfléchies et transmises (phénomène d'albedo) des gouttelettes, et donc les conditions d'irradiation lumineuse. Les nuages, étant formés de particules liquides ou solides, influencent aussi la distribution des espèces chimiques en phase gazeuse, leur transport et leur devenir (Monod, 1997).
- ▶ Les particules participent au transport et donc à la distribution et à la diffusion des espèces chimiques, polluantes ou non, dans l'ensemble du compartiment atmosphérique. Les particules peuvent aussi participer au stockage provisoire de certaines espèces chimiques et jouer le rôle de réservoir. Dans la stratosphère, le chlore est ainsi stocké sous forme inactive dans les nuages polaires, pendant la nuit. Il est ensuite relargué massivement suite aux réactions engendrées par les premiers rayons du soleil, conduisant à une diminution localisée et temporaire de la concentration en ozone (trou d'ozone).
- ▶ Finalement, les particules participent aux processus physico-chimiques atmosphériques en tant que support pour les réactions chimiques qualifiées alors d' "hétérogènes". Ces réactions peuvent avoir lieu entre une molécule présente en phase gazeuse et la surface d'une particule directement ou entre une molécule en phase gazeuse et une molécule adsorbée sur la surface d'une particule. Dans les deux cas, ces réactions modifient les concentrations des espèces chimiques de la phase gazeuse. Ces réactions engendrent aussi des modifications de la surface et des molécules adsorbées sur la surface des particules. La réactivité des composés adsorbés sur des particules exposées à des radiations lumineuses et/ou à différents oxydants tels que l'ozone, le radical hydroxyle, les oxydes d'azote et de soufre peut être différente de la réactivité photochimique en phase gazeuse, tant sur le plan cinétique que sur le plan des mécanismes de réaction. Selon les cas, le rôle de la surface sera décisif, l'effet pouvant être inhibiteur ou promoteur. L'état de l'art sur la réactivité hétérogène des hydrocarbures aromatiques polycycliques sera détaillé plus loin dans ce chapitre (I. 4. Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'atmosphère).

I. 3. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des molécules formées de plusieurs (à partir de 2) noyaux benzéniques condensés, contenant uniquement des atomes de carbone et d'hydrogène. Il existe également des analogues soufrés, oxygénés, nitrés des HAP, qui ne sont pas, au sens strict, compris sous le terme HAP. Ce sont des molécules relativement stables que l'on retrouve dans tous les compartiments environnementaux.

I. 3. 1. Sources

Les HAP peuvent être formés au cours de trois principaux processus (Budzinski, 1993) :

- ▶ la diagénèse, c'est à dire la maturation de la matière organique dans les couches sédimentaires profondes, dans des conditions de température et de pression modérées,
- ▶ la catagénèse, c'est à dire l'évolution de dépôts organiques en pétrole au sein des roches dans des conditions de température et pression élevées,
- ▶ la combustion incomplète de matière organique à haute température (à partir de 500 °C). Ce mécanisme de formation fait intervenir des radicaux libres comportant de 1 à 3 atomes de carbone qui se recombinent rapidement pour former des molécules aromatiques partiellement condensées (Bauschlicher et al., 2000, Finlayson-Pitts et Pitts, 1986). Cette dernière voie de formation est l'origine très majoritaire des HAP dans l'atmosphère.

Bien qu'ils soient émis lors de nombreux processus naturels tels que les éruptions volcaniques, les feux de forêt, les fuites ou suintements de réservoirs naturels de pétrole, l'activité anthropique (émissions industrielles, domestiques, automobiles, incendies forestiers, vidanges et déversements de produits pétroliers dans l'océan) est considérée comme la source majoritaire d'introduction des HAP dans l'environnement.

I. 3. 2. Propriétés physico-chimiques










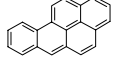




Nom (abréviation)	Formule	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité/eau (mg.L ⁻¹)	Pression vapeur saturante à 25°C (Pa)	Classe IARC ¹	Pouvoir cancer. /BaP ²
Naphtalène		128	31	10,4	3	-
Phénanthrène		178	1,1	2.10 ⁻²	3	de 0,0005 à 0,01
Anthracène		178	0,045	1.10 ⁻³	3	de 0,0005 à 0,01
Fluoranthène		202	0,26	1,23.10 ⁻³	3	de 0,001 à 0,06
Pyrène		202	0,132	6.10 ⁻⁴	3	de 0,001 à 0,08
Benzo[a]anthracène		228	0,014	2,8.10 ⁻⁵	2A	de 0,005 à 0,145
Chrysène		228	0,002	5,7.10 ⁻⁷	3	de 0,001 à 0,089
Benzo[k]fluoranthène		252	0,0008	5,2.10 ⁻⁸	2B	de 0,03 à 0,1
Benzo[e]pyrène		252	0,004	7,4.10 ⁻⁷	3	de 0 à 0,004
Benzo[a]pyrène		252	0,0038	7,0.10 ⁻⁷	2A	1
Indeno[1,2,3,cd]pyrène		276	-	-	2B	de 0,017 à 0,232
Benzo[ghi]perylène		276	0,00026	-	3	de 0,01 à 0,03
Coronène		300	0,00014	2.10 ⁻¹⁰	3	-
Dibenzo[a,l]pyrène		302	-	-	2B	de 1 à 100

Tableau I. 2 Propriétés physico-chimiques et biologiques de quelques HAP d'après Hailwood et al., 2001.

¹ L'IARC est l'association internationale pour la recherche sur le cancer (www.iarc.fr)

classe 1 : cancérigène pour l'homme,

classe 2A : cancérigène probable pour l'homme,

classe 2B : cancérigène possible pour l'homme,

classe 3 : non classable par rapport au caractère cancérigène éventuel pour l'homme,

classe 4 : probablement pas cancérigène pour l'homme.

² Pouvoir cancérigène relatif au pouvoir cancérigène du benzo[a]pyrène.

Le **Tableau 1. 2** présente les propriétés physico-chimiques et biologiques de quelques HAP représentatifs de ceux présents dans l'atmosphère. A l'exception du naphthalène, qui est le plus léger d'entre eux, les HAP ont une solubilité dans l'eau et une pression de vapeur saturante faibles. Les conséquences de ces propriétés sur leurs effets sur la santé et sur leur réactivité dans l'atmosphère seront détaillées dans les deux paragraphes suivants.

I. 3. 2. Impact sur la santé

Il y a plus de soixante-dix ans déjà que les HAP ont été identifiés comme responsables d'effets néfastes sur la santé humaine et animale (Kennaway et Hieger, 1930, Kennaway, 1955). A cause des effets toxiques, cancérigène et mutagène de certains d'entre eux, et de leur présence dans les différents compartiments environnementaux, – notamment sur la fraction respirable de l'aérosol atmosphérique–, cette famille de composés a été largement étudiée depuis plusieurs décennies, et a fait l'objet de contrôles et de mesures de réduction.

Tous les composés présentés dans le **Tableau 1. 2**, sauf le benzo[k]fluoranthène, le coronène et le dibenzo[a,l]pyrène, font partie de la liste des polluants prioritaires définie par l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis d'Amérique (US EPA) dès 1979 (Keith et Telliard, 1979). Il n'existe actuellement aucune directive au niveau européen concernant directement les émissions atmosphériques de HAP ou fixant des objectifs en matière de qualité de l'air pour ces composés. Toutefois, d'après le protocole sur les polluants organiques persistants entré en vigueur le 23 octobre 2003 (Protocol on POPs-United Nations Economic Commission for Europe's Convention on Long Range Transboundary Air Pollution), les émissions de quatre HAP (benzo[a]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène et indéno[1,2,3,cd]pyrène) doivent être rapportées annuellement, et les niveaux d'émission de HAP en 2010 ne devront pas excéder ceux mesurés en 1990 (Hailwood et al., 2001). De plus, d'autres directives européennes (Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) directive 96/61/EC, directive cadre sur la qualité de l'air 96/62/EC et sa directive fille 1999/30/EC), concernant par exemple l'incinération des déchets, peuvent avoir une influence indirecte sur l'émission de HAP atmosphériques. A l'échelle nationale, plusieurs pays européens ont développé des politiques et créé des lois, visant à contrôler et réduire les émissions de HAP dans l'air. En France, la limite de la moyenne annuelle des valeurs journalières est fixée à $0,7 \text{ ng.m}^{-3}$

pour le benzo[a]pyrène, l'objectif-qualité étant une moyenne annuelle de 0,1 ng.m⁻³ pour ce composé (d'après <http://www.sante.gouv.fr/adm/dagpb/bo/1998/98-07/a0070381.htm>).

Les HAP sont des molécules biologiquement actives, qui s'accumulent dans les tissus organiques du fait de leur faible solubilité en milieu aqueux. Les effets toxicologiques des HAP sont décrits par les deux principaux mécanismes détaillés ci-dessous, correspondant aux effets génotoxique et épigénétique (Hailwood et al., 2001).

- ▶ Ces molécules peuvent induire des cancers par mutations de l'ADN. Elles sont en effet transformées sous l'action d'enzymes en métabolites dihydroxylés ou époxydés, afin d'être conjuguées, en réagissant avec les acides glucuronique ou glutamique. Rendus ainsi solubles en milieu aqueux, les métabolites de HAP peuvent alors être éliminés de l'organisme. Cependant, ces métabolites peuvent aussi, en se liant à des molécules biologiques fondamentales telles que les protéines, l'ADN, l'ARN, provoquer des dysfonctionnements cellulaires pouvant aboutir à un cancer.
- ▶ Par ailleurs, les HAP peuvent promouvoir le développement de cancer en modifiant la capacité de prolifération des cellules affectées.

De plus, certains HAP sont aussi suspectés d'avoir un caractère mutagène et de modifier l'activité du système endocrinien (Pait et Nelson, 2002, Lintelmann et al., 2003).

Le benzo[a]pyrène est un des HAP les plus incriminés en matière de toxicité. En effet, plusieurs travaux ont montré que son pouvoir cancérigène était un des plus élevés parmi ceux de ses homologues. Sa toxicité est liée en partie au fort pouvoir cancérigène d'un de ses métabolites, le benzo[a]pyrène-7,8-dihydrodiol-9,10-époxyde. Dans le rapport du groupe de travail sur les HAP de l'Union Européenne (Hailwood et al., 2001), la contribution relative du benzo[a]pyrène à l'activité cancérigène d'un mélange ambiant de HAP, en phases gazeuse et particulaire, a été estimée à au moins 50 %. Ce calcul est basé sur les concentrations de HAP mesurées en différents lieux et sur les facteurs de pouvoir cancérigène relatifs au BaP (présentés dans le **Tableau I. 2**). Compte-tenu de sa forte toxicité et du grand nombre de données dans la littérature, à la fois en termes de niveaux de concentration et d'effets sur la santé, compte-tenu également de la forte corrélation entre sa concentration et la concentration totale en HAP dans des circonstances d'émission variées (Hailwood et al., 2001), le benzo[a]pyrène a été proposé comme étant l'indicateur le plus pertinent pour évaluer le risque associé à l'exposition aux HAP dans l'atmosphère ambiante.

D'autres HAP mesurés dans l'environnement, tels que les dibenzo-pyrènes, ont un pouvoir cancérigène jusqu'à cent fois plus puissant que celui du benzo[a]pyrène (Pääjärvi et al., 2004). Toutefois, étant plus difficiles à analyser du fait de leur plus haut poids moléculaire, ces composés ont fait l'objet de très peu d'études et leur devenir dans l'environnement est encore faiblement documenté. Ils ne sont pas listés parmi les polluants prioritaires de l'US EPA.

Bien que non compris dans la famille des HAP au sens strict, la question des dérivés polaires des HAP est primordiale en matière de toxicologie. Ces composés sont souvent mesurés dans les échantillons où sont aussi trouvés les HAP eux-mêmes. De plus, certains HAP fonctionnalisés (nitrés, hydroxylés ou époxydés), ainsi que certaines quinones ont des effets cancérigènes et surtout mutagènes encore plus prononcés que ceux des composés natifs.

- ▶ Le pouvoir cancérigène des nitro-HAP peut être jusqu'à 100 000 fois plus fort que celui des HAP, (Lewtas et al., 1990, Durant et al., 1996), les plus toxiques étant composés de plus de 4 noyaux aromatiques. Ainsi, six nitro-HAP (1-nitropyrène, 3-nitropyrène, 2-nitrofluoranthène, 6-nitrochrysène, 1,6-dinitropyrène, 1,8-dinitropyrène) ont été identifiés pour avoir un fort caractère cancérigène. Cependant, si les nitro-HAP sont particulièrement étudiés, c'est surtout en raison de leur fort pouvoir mutagène (Feilberg et al., 2000). Ils sont en effet suspectés de contribuer majoritairement à l'activité mutagène des particules respirables (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986 et 2000). En effet, les tests de mutagénicité d'Ames (induction de mutations spécifiques chez différentes souches de bactéries *Salmonella typhimurium*) ont révélé que les nitro-HAP sont nettement plus actifs que les HAP parents, et ce, sans activation métabolique. Parmi eux, le 3,6-dinitrobenzo[a]pyrène, le 3,7-dinitrofluoranthène, le 3,9-dinitrofluoranthène, le 1,6-dinitropyrène et le 1,8-dinitropyrène présentent une activité mutagène exceptionnellement forte.
- ▶ La toxicologie des HAP oxygénés est beaucoup moins documentée. Des tests ont été réalisés par Durant et al. (1996) sur le pouvoir mutagène d'une vingtaine d'oxy-HAP. Les composés de plus de trois cycles, tels que la benzanthrone, la benzo[a]anthracène-7,12-dione, la 11H-benzo[a]fluorénone, possèdent une activité mutagène modérée.
- ▶ Les composés mixtes nitro-oxy HAP ont un pouvoir mutagène considérable. La 3-nitrobenzanthrone, par exemple, mesurée sur des particules diesel et

urbaines, possède une activité mutagène comparable à celle du 1,8-dinitropyrene qui est actuellement un des composés mutagènes directs les plus actifs (Enya et al., 1997).

I. 3. 3. Les HAP dans l'atmosphère

a. Sources

Les HAP sont émis dans l'atmosphère essentiellement lors de combustions incomplètes de matière organique. Les sources naturelles de HAP dans l'atmosphère sont les feux de forêt et les éruptions volcaniques (Nikolaou et al. 1984). Mais 90 % des HAP introduits dans l'atmosphère sont d'origine anthropique (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986). Ces principales sources anthropiques sont divisées en quatre groupes et présentées ci-après.

- ▶ Les sources industrielles sont très nombreuses (Hailwood et al., 2001). Parmi les plus importantes figurent la production d'énergie et de chaleur, l'incinération des déchets, la production de coke, de fer, d'acier et d'aluminium, la fabrication d'électrode de graphite, la production de ciment, les activités industrielles pétrochimiques, les activités industrielles basées sur l'emploi de bitume et d'asphalte, de créosote, la fabrication de pneus. Malgré leur nombre conséquent, ces sources sont relativement bien documentées, puisque ce sont les premières sources de HAP étudiées historiquement. En effet, le nombre important de cancers décelés chez des travailleurs exposés à certaines émissions industrielles a suscité des travaux de recherche au cours desquels les HAP ont été reconnus pour la première fois comme responsables d'effets néfastes sur la santé (Kennaway et Hieger, 1930, Kennaway, 1955). Certaines des industries citées précédemment sont soumises à une réglementation sur leur émissions au niveau européen (Council Directive 96/61/EC).
- ▶ Les sources domestiques comme le chauffage et la cuisine sont de petites sources individuelles, mais sont nombreuses et répandues, et peuvent, selon les conditions, conduire à l'émission localisée d'une quantité importante de HAP. Selon la nature du combustible (bois, fuel, charbon...), l'efficacité du système utilisé, le climat régional, les habitudes locales et la saison, l'apport de HAP atmosphériques varie fortement.

- ▶ Le transport est une source importante d'introduction des HAP dans l'atmosphère, notamment en milieu urbain. Tous les véhicules à moteur à combustion, automobiles, aériens, ferroviaires et par voie d'eau contribuent aux émissions atmosphériques de HAP. Le combustible utilisé, le rapport air/combustible (essence, diesel...), la température du moteur, la charge et la vitesse du véhicule sont autant de paramètres déterminant la quantité de HAP émis. L'utilisation de pot catalytique permet de réduire l'émission de HAP, l'effet étant plus marqué pour les véhicules essence que pour les véhicules diesel (Hailwood et al., 2001). La présence préalable de HAP dans le combustible utilisé est également source de HAP dans les émissions. D'autres sources, liées au transport, mais non basées sur la combustion, participent à l'émission atmosphérique des HAP, comme les phénomènes d'usure de pneus, de revêtements routiers et de freins.
- ▶ L'agriculture, et plus particulièrement les activités d'écobuage, brûlis, et défrichage par le feu impliquent la combustion de matière organique dans des conditions d'oxygénation non-optimales, ayant pour conséquence l'émission de HAP à des niveaux de concentrations localement élevés.

Le **Tableau I. 3** résume les concentrations en HAP particulières émises par différentes sources. Pour toutes les sources anthropiques liées à la combustion de matière organique, l'amélioration de la qualité des combustibles et des conditions de combustion permet de diminuer, dans une certaine mesure, l'émission de HAP dans l'atmosphère.

Sources	masse HAP/masse particule (%)	Références
Paille d'orge	0,46	Ramdahl et Moller, 1983
Poêle à bois (épicéa), non couvert	0,77	Ramdahl et al., 1982
Feuilles, feu ouvert	0,01	Freemann et Cattell, 1990
Feu de broussaille (grande échelle)	0,08	Freemann et Cattell, 1990
Usine alimentée par du charbon	0,0007-0,5	Funcke et al., 1988, Hunt et al., 1982
Usine alimentée par du pétrole	0,000001-0,0001	Bennett et al., 1979
Charbon de bois	0,01	Ramdahl et al., 1982
Voiture à moteur "diesel"	0,002	Oda et al., 1998
Poids lourd "diesel" (1987)	0,05	Rogge et al., 1993a
Voiture sans pot catalytique (1965-1976)	2,37	Rogge et al., 1993a
Voiture avec pot catalytique (1977-1983)	0,29	Rogge et al., 1993a

Tableau I. 3 Pourcentage massique de HAP émis dans la matière particulaire.

b. Partage entre phases gazeuse et particulaire

En raison de leur faible pression de vapeur saturante, les HAP dans l'atmosphère sont partagés entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Ainsi, les composés les plus légers se trouvent principalement sous forme gazeuse, alors que les composés possédant 5 (et plus) noyaux aromatiques sont essentiellement présents en phase particulaire. La **Figure I. 5** illustre ce partage entre les phases gazeuse et particulaire pour quelques HAP mesurés dans l'atmosphère de Chicago (Odabasi et al., 1999). Il est important de préciser toutefois que cette figure ne reflète absolument pas les niveaux de concentrations atmosphériques en phases gazeuse et particulaire pour ces différents HAP, mais seulement la présence relative de ces composés dans les deux phases considérées.

Des études en chambre de simulation ont montré que le partage des HAP entre la phase gazeuse et la phase particulaire dépend non seulement de la pression de vapeur saturante des molécules, mais également de la température qui influence cet équilibre, de l'humidité relative et de la concentration en particules dans l'air (Calvert et al., 2002). Dans l'atmosphère, les variations météorologiques et saisonnières sont donc susceptibles d'influencer cette répartition.

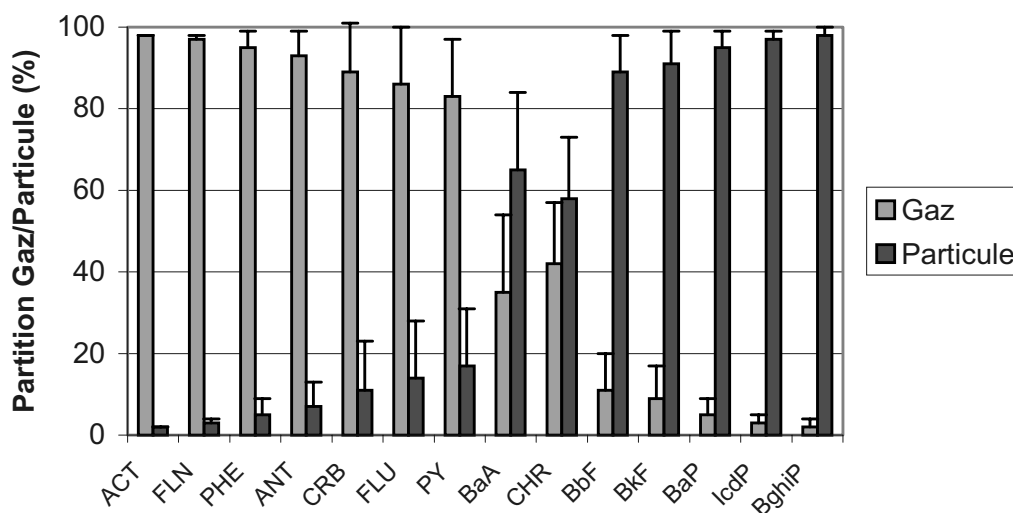


Figure I. 5 Partage des HAP entre la phase gazeuse et la phase particulaire dans l'atmosphère de Chicago, d'après Odabasi et al. (1999)

c. Distribution granulométrique des HAP particulaires

La connaissance de la répartition des HAP selon la taille des particules est primordiale du point de vue toxicologique aussi bien qu'environnemental.

- ▶ Du point de vue toxicologique, la taille des particules est le principal paramètre influençant la zone de dépôt de celles-ci dans le système respiratoire. Bien connaître la taille des particules auxquelles les HAP sont associés permet de mieux évaluer l'impact sanitaire de ceux-ci. Par exemple, les HAP particulaires émis en milieu urbain, sont principalement mesurés sur des particules de diamètre inférieur à 1 μm , c'est à dire sur la fraction inhalable de l'aérosol.
- ▶ Du point de vue environnemental, la taille des particules peut renseigner sur les origines de celles-ci. Mais surtout, elle influence fortement leur temps de séjour dans l'atmosphère et par conséquent, conditionne le devenir de ces composés particulaires. Les HAP, souvent considérés comme des précurseurs de suies (Miguel et al., 1998), sont émis par les mêmes sources que les particules carbonées d'origine anthropique issues des processus de combustion incomplète. Ils peuvent donc facilement s'associer à ces particules, pendant leur émission.

Plusieurs études renseignent sur la distribution des HAP adsorbés sur les particules atmosphériques. Ces travaux ont montré qu'en milieu urbain, la distribution des HAP est fonction de la distribution en taille des particules (Allen et al., 1996). Les HAP légers se trouvent adsorbés sur les plus grosses particules, alors que les HAP lourds sont essentiellement adsorbés sur les particules fines et ultra-fines (voir **Tableau I. 4**). La corrélation entre la taille des particules et la pression de vapeur saturante des molécules adsorbées s'explique de la façon suivante : les HAP légers émis à l'état gazeux peuvent s'adsorber sur des particules, et ceux qui sont déjà associés à des particules solides, être désorbés puis réadsorbés sur d'autres particules, de tailles différentes. Ils sont ainsi redistribués sur l'ensemble des particules du milieu proche de l'émission. Par contre, les HAP les plus lourds resteront associés aux particules avec lesquelles ils ont été émis, c'est à dire, essentiellement des particules fines et ultra-fines.

HAP	$d_p^* < 0,14 \mu\text{m}$	$0,14 \mu\text{m} < d_p^* < 1,9 \mu\text{m}$	$1,9 \mu\text{m} < d_p^* < 19 \mu\text{m}$
phénanthrène	0,03	0,35	0,61
anthracène	0,06	0,43	0,51
fluoranthène	0,06	0,48	0,46
pyrène	0,07	0,50	0,43
benzo[a]anthracène	0,11	0,72	0,17
chrysène	0,10	0,71	0,19
Σ benzofluoranthènes	0,16	0,74	0,10
benzo[e]pyrène	0,19	0,71	0,10
benzo[a]pyrène	0,18	0,74	0,08
perylène	0,14	0,79	0,07
indéno[1,2,3,cd]pyrène	0,25	0,68	0,07
benzo[ghi]pérylène	0,36	0,58	0,06
coronène	0,52	0,44	0,05

Tableau I. 4 Distribution (normalisée à l'unité) de 13 HAP, en fonction de la taille des particules, pour des particules prélevées en site urbain à Boston, d'après Allen et al. (1997).

* d_p = diamètre aérodynamique des particules

La distribution des HAP en fonction de la taille des particules évolue au cours du temps. Du fait de la dilution de l'aérosol urbain au cours du transport, il a été observé une baisse générale des concentrations de HAP particulaires, du milieu urbain au milieu rural. De plus, en milieu rural, la taille des particules qui contiennent de fortes concentrations en HAP est plus petite qu'en milieu urbain. En effet, les particules ayant des diamètres plus importants sédimentent plus rapidement au cours du transport. Loin de leurs sources, les HAP particulaires ne sont plus mesurés que sur les particules les plus fines. Ceci implique donc que la baisse des concentrations en HAP particulaires affecte de façon plus importante les concentrations des composés les plus légers (Gardner et al., 1995, Offenberg et Baker, 1999).

d. niveaux de concentration

HAP	Zone reculée	Zone rurale	Zone urbaine	Zone de trafic	Zone industrielle
acénaphène	0,01	0,3-2,6			98
acénaphthylène	0,01				
anthracène	non détecté	0,04-15		0,2-0,6	1,1
benzo[a]anthracène	0,00-0,02	0,01-0,9	0,2-1,3	0,6-4,2	0,37-42
benzo[a]pyrène	0,02	0,02-1,6	0,4-2	0,7-3,1	0,5-39
benzo[e]pyrène	0,01-0,02	0,18-1,1	0,2-2,1	0,9-3,7	0,65-80
benzo[b]fluoranthène	0,00-0,01	0,04-0,6			0,3-34
benzo[ghi]pérylène	0,01	0,15-1,0	0,5-2,8	1-4,7	0,7-52
benzo[j]fluoranthène					
benzo[k]fluoranthène		0,04-0,32	0,2-1		0,3-17
chrysène		0,02-4,4	0,3-2,2		0,3-37
coronène	0,00-0,01	0,02-0,5	0,1-0,6	0,4-2,5	0,26-5,2
dibenzo[a,h]anthracène	non détecté	0,02-1,1	0,06-0,3	0,1-0,4	0,05-7,5
fluoranthène	0,14	0,04-7,4			42
fluorène	0,2-0,4	0,3-46		9,9-16,7	
indéno[1,2,3,cd]pyrène	0,02-0,04	0,04-0,21	0,3-2,1	1,3-2,6	0,4-37
phénanthrène	0,1-0,3	0,42-150			16
pyrène	0,08	0,1-6,1	0,24-1,2	9,2-15	75

Tableau I. 5 Valeurs annuelles moyennes des concentrations de HAP en ng.m^{-3} , pour des prélèvements sur différents sites en Europe, d'après Hailwood et al. (2001).

Les niveaux de concentration en HAP gazeux et particulaires, varient fortement en fonction du lieu de prélèvement (présence ou non de sources d'émission), des conditions climatiques et de la saison. Le **Tableau I. 5** résume les concentrations moyennes annuelles typiques en Europe pour des zones reculées, rurales, urbaines et proches d'industries. Compte-tenu des avancées technologiques, notamment dans le domaine automobile (diminution de la consommation de carburant, utilisation de pot catalytique), les concentrations mesurées dans des études datant de plus de 15 ans sont généralement plus élevées que celles mesurées récemment en Europe, où les valeurs maximales pour la somme des concentrations en HAP n'excèdent pas 100 ng.m^{-3} (Albinet et al., 2003).

Les concentrations des HAP particulaires peuvent varier également très fortement selon les régions considérées. Dans les régions très reculées, comme au Groenland, Jaffrezo et al. (1994) ont mesuré des concentrations en HAP particulaires de l'ordre du $\mu\text{g.m}^{-3}$, alors que dans certaines agglomérations urbaines, telles que Santiago du Chili, ces concentrations peuvent atteindre 750 ng.m^{-3} (Didyk et al., 2000). Le **Tableau I. 6** présente les concentrations en HAP particulaires dans différents sites et à différentes époques de l'année.

Sites de prélèvement	Périodes de prélèvement	Σ HAP (ng.m^{-3})	Références
Fond urbain			
Lyon, France	Février 1999	10-60	Besombes et al., 2001
Paris, France	Avril 1998	10-45	Leotz-Gardzianda et al., 1998
Londres, Royaume Uni	1995-1996	4-7	Kendall et al., 2001
Londres, Royaume Uni	Février-mars 1997	5-130	Kendall et al., 2001
Naples, Italie	Juin-juillet 1997	3-41	Carrichia et al., 1999
Barcelone, Espagne	1989	5-300	Aceves et Grimalt, 1993
São Paulo, Brésil	Hiver 2000	2-3	Vasconcellos, et al., 2003
Zone rurale continentale			
Kinokalia, Grèce	Nov. 1993-Mai 1994	0,2-2	Gogou et al., 1996
Gers, France	Septembre 2002	0,1-0,6	Albinet et al., 2003
Zone montagneuse			
Ovre, Norvège (728 m)	Mars-juillet 1998	0,3-1,2	Fernandez et al., 2002
Gossenkölle, Autriche (2413 m)	1996-1997	0,2-0,7	Fernandez et al., 2002
Redo, Espagne (2240 m)	1996-1997	0,1-0,2	Fernandez et al., 2002
Vallée Chamonix, France (1000 m)	Été 2000	0,7-2,1	Albinet et al., 2003
Vallée Maurienne, France (1050 m)	Été 2000	0,5-1,3	Albinet et al., 2003
Vallée Chamonix, France (1000 m)	Été 2001	10-155	Albinet et al., 2003
Vallée Maurienne, France (1050 m)	Été 2001	3-16	Albinet et al., 2003

Tableau I. 6 Somme des concentrations en HAP particulaires pour 11 HAP (Fluo, Pyr, BaA, Chrys, BbF, BkF, BeP, BaP, IP, BghiP, Cor) en ng.m^{-3} .

^a Σ = les 11 HAP précédents+ Phe et An - Cor

^b Σ = les HAP pris en compte ne sont pas listés dans la référence.

En période hivernale, les concentrations en HAP particulaires sont plus élevées, en raison de l'utilisation de chauffage, de la dégradation moindre des composés, par photo-oxydation en particulier, de la température plus faible, (le partage entre phases gazeuse/solide se déplace en faveur de la phase particulaire), et de la plus grande stabilité de la colonne atmosphérique, qui limite la dispersion et la dilution des particules contenant des HAP. En milieu rural, les concentrations en HAP sont beaucoup plus faibles, avec des valeurs moyennes entre $0,1$ et 2 ng.m^{-3} . En altitude, le niveau de fond des HAP est de l'ordre de celui des concentrations rurales, autour de 1 ng.m^{-3} , alors que dans les vallées, suivant le nombre et la proximité des sources, les concentrations peuvent être bien plus élevées et atteindre des valeurs typiques de zones urbaines (Albinet et al., 2003).

I. 4. La réactivité des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'atmosphère

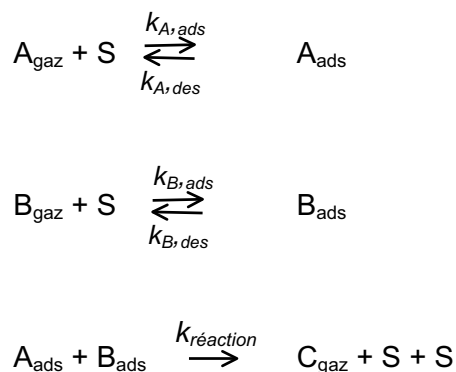
Bien que relativement stables, les HAP vont pouvoir subir, après leur émission dans l'atmosphère, un certain nombre de processus de dégradation, en phase gazeuse et à l'interface gaz/solide, initiés par l'irradiation lumineuse solaire et par les oxydants atmosphériques présents tels que le radical hydroxyle (OH), les oxydes d'azote, l'ozone (O₃)...

I. 4. 1. Notions de cinétique en phase hétérogène gaz/solide

Il n'existe pas de loi générale de vitesse pour décrire la cinétique en phase hétérogène. Par contre, les études cinétiques de réaction entre la phase gazeuse et la phase particulaire peuvent être décrites ou plutôt situées par rapport aux modèles théoriques suivants.

a. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

C'est un modèle dans lequel deux molécules A et B sont adsorbées sur une surface solide, puis réagissent entre elles à l'état adsorbé. Le(s) produit(s) C de la réaction sont formé(s) en phase gazeuse. Le mécanisme de réaction peut être décrit par le schéma suivant :



Soit θ_A , la fraction de la surface occupée par A

$$\theta_A = \frac{[A_{ads}]}{[S] + [B_{ads}]}$$

$$\text{et aussi, } \theta_A = \frac{K_A [A_{gaz}]}{1 + K_A [A_{gaz}] + K_B [B_{gaz}]} \quad \text{où } K_A = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$$

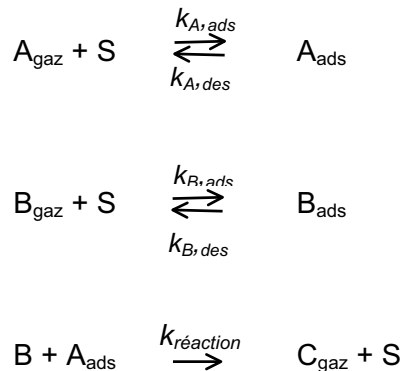
Et la loi de vitesse pour la réaction élémentaire entre A et B,

$$v = k_{réaction} \theta_A \cdot \theta_B$$

$$v = \frac{k_{réaction} K_A K_B [A_{gaz}] [B_{gaz}]}{(1 + K_A [A_{gaz}] + K_B [B_{gaz}])^2}$$

b. Le modèle de Langmuir-Rideal.

C'est un modèle dans lequel A, molécule adsorbée sur la surface, réagit avec B, molécule en phase gazeuse. B peut être adsorbée sur la surface, mais ne réagit pas avec A une fois adsorbée. Le(s) produit(s) C de la réaction sont formé(s) en phase gazeuse. Le mécanisme de réaction peut être décrit par le schéma suivant :



La loi de vitesse de la réaction élémentaire entre A et B est

$$v = k_{réaction} \theta_A [B_{gaz}]$$

$$v = \frac{k_{réaction} K_A [A_{gaz}] [B_{gaz}]}{(1 + K_A [A_{gaz}] + K_B [B_{gaz}])^2}$$

Dans ces deux modèles, les sites d'adsorption de A et de B sont tous identiques (S), et ne sont pas dégradés ou modifiés au cours de la réaction. Compte-tenu de la complexité des surfaces des particules atmosphériques, ces modèles ne sont pas adaptés pour représenter des situations réelles. Toutefois, ils peuvent contribuer, dans une certaine mesure, à classer ou à comparer les mécanismes des réactions gaz/solides.

I. 4. 2. Réactivité photo-photochimique

Il n'y a pas de photochimie directe pour les HAP en phase gazeuse dans la troposphère. En effet, le quantum maximal d'énergie lumineuse disponible est de 412 kJ.mol⁻¹ ($\lambda = 290\text{nm}$). Les molécules de HAP en phase gazeuse peuvent absorber de l'énergie lumineuse, toutefois cette énergie est insuffisante pour rompre une liaison C_{aromatique}-C_{aromatique} (> 481 kJ.mol⁻¹), une liaison C_{aromatique}-H (~ 464 kJ.mol⁻¹), une liaison C_{aromatique}-C_{alkyle} (426 kJ.mol⁻¹) (Calvert et al., 2002). Les HAP peuvent donc être excités par absorption lumineuse, mais non photolysés. Il a été observé que, plus le système π conjugué est grand, plus l'énergie requise pour faire passer un électron dans le premier état excité est faible, et donc plus l'absorption lumineuse est importante. Si l'excitation d'une molécule de HAP n'aboutit pas à sa photolyse, elle peut par contre promouvoir, par quenching, l'excitation de molécules d'oxygène dans l'état fondamental et ainsi produire des molécules d'oxygène à l'état excité (Eisenberg et al., 1984).

a. Aspect cinétique

Un certain nombre d'études ont été menées depuis plus de 25 ans, sur les réactions des HAP adsorbés sur des particules en présence de lumière. Ces travaux ont été réalisés avec une très grande variété de techniques expérimentales : supports solides utilisés (particules de silice, d'alumine, de suie de bois, de suie de moteur à essence, de cendres de charbon, filtre en fibre de verre, particules de sols extraites puis enrobées, particules diesel,...), méthodes de dépôt des HAP sur la surface (liquide-solide, gaz-solide), sources lumineuses employées (lampe, intensité et longueur d'onde), conditions d'exposition (plein air, chambre de simulation, réacteur à lit fluidisé, réacteur rotatif). Cependant, il est difficile d'en comparer quantitativement les résultats, car tous les paramètres expérimentaux ne sont pas toujours explicités.

Cependant, dès 1980 (Korfmacher et al., 1980), plusieurs études, réalisées avec différents types de particules, dans des conditions contrôlées et répétables, ont montré que la dégradation des HAP particulaires par irradiation lumineuse est influencée par la nature de la surface. Dlugi et Günsten (1983) ont observé que la photo-dégradation de l'anthracène et du phénanthrène adsorbés sur des surfaces acides était beaucoup plus rapides que sur des surfaces basiques. Behymer and Hites (1985 et 1988) ont montré que ces réactions étaient plus rapides dans le cas de surfaces minérales ou de particules de suie fraîchement émises que dans le cas de surfaces carbonées plus âgées. Ces auteurs ont mesuré la dégradation de 19 HAP, adsorbés sur 18 types de surface (particules de silice, d'alumine, des cendres, et des particules minérales naturelles...). Ils ont montré que le pourcentage de carbone des particules était le facteur le plus important pour la photo-réactivité des HAP particulaires, et ainsi qu'à partir de 5% de carbone un effet photo-stabilisant des particules sur les HAP adsorbés apparaissait, et que ni la surface spécifique, ni la porosité, ni la taille des particules, ni le pH, ni le pourcentage de fer n'influençaient la photo-réactivité des HAP particulaires. Dunstan et al. (1989) ont confirmé ces résultats en montrant que la fraction carbonée des particules de cendres volantes photo-stabilise les HAP, et que les HAP sont plus photo-actifs lorsqu'ils sont adsorbés sur la fraction minérale (silice-alumine) de ces particules.

D'autres études ont été menées, par Kamens et collaborateurs, en chambre de simulation extérieure, c'est à dire à la lumière extérieure, sur la photodégradation des HAP présents dans l'aérosol (gaz + solide) fraîchement émis par la combustion de bois, de diesel ou d'essence. Ces travaux ont permis de caractériser la photo-décomposition des HAP dans des atmosphères réalistes c'est à dire à la lumière naturelle (ou à l'obscurité) et en présence d'oxydants atmosphériques ($[O_3]$ et $[NO_2] < 0,07$ ppm). La décroissance temporelle des concentrations particulaires en HAP, dans des conditions d'ensoleillement relativement stable a été simulée par des courbes exponentielles de premier ordre. De plus, les constantes de vitesse de photodégradation ont été exprimées en fonction de l'humidité relative, de l'intensité lumineuse et de la température (Kamens et al., 1988). Ces relations sont décrites par la formule générale suivante :

$$\ln(k_{\text{phot}}) = a_1 (1/T) + a_2 \ln(I) + a_3 \ln[H_2O] + \text{constante} \quad (\text{E1})$$

où k_{phot} est la constante de pseudo-premier ordre de photodégradation en min^{-1} ,

T est la température en K,

I est l'intensité lumineuse solaire en $\text{cal.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$,

$[H_2O]$ est la concentration en vapeur d'eau en g.m^{-3} ,

a_1, a_2, a_3 sont les paramètres de régression pour chaque HAP.

Les temps de vie calculés pour les HAP adsorbés sur des particules de suie de bois sont résumés dans le **Tableau I. 7**.

Les études sur la photo-dégradation des HAP particulières mettent aussi en évidence que tous les HAP ne sont pas dégradés à la même vitesse et qu'ainsi la structure du HAP intervient dans la réactivité hétérogène. Sur les particules carbonées utilisées par Kamens et al. (1988), la vitesse de photodégradation varie jusqu'à un facteur 5 entre les plus réactifs (CpC, BaA, BaP) et les moins réactifs (Chrys, BbF) des HAP testés. Il a été observé dans d'autres études (Behymer et Hites, 1985, 1988) que l'écart de réactivité entre les HAP particulières était plus prononcé dans le cas de particules minérales que dans celui de particules carbonées.

HAP	Conditions dans la chambre de simulation		
	25°C, 60 % RH ^a IST ^b = 0,693 cal.cm ⁻² .min ⁻¹	15°C, 50 % RH ^a IST ^b = 0,8 cal.cm ⁻² .min ⁻¹	-10°C, 40 % RH ^a IST ^b = 0,3 cal.cm ⁻² .min ⁻¹
cyclopenténo[c,d]pyrène	0,3	1,2	0,2
benzo[a]anthracène	0,4	2,6	2,6
chrysène	1,1	7,9	11
benzo[b]fluoranthène	1,4	6,3	3
benzo[k]fluoranthène	0,9	4,7	4
benzo[a]pyrène	0,5	2,8	2
indéno[1,2,3,cd]pyrène	0,6	6,1	27
benzo[ghi]pérylène	0,6	4,0	5

Tableau I. 7 Temps de vie en heures pour des HAP adsorbés sur des particules de suie de bois, d'après Kamens et al., 1988. Ces valeurs ont été calculées à partir des coefficients obtenus dans la relation (E1).

^a RH = humidité relative

^b IST = intensité solaire totale, avec $j(\text{NO}_2) \sim 5,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ou $\sim 0,69 \text{ cal.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$.

b. Aspect mécanistique et produits de photo-dégradation

Dabestani et al. (1995) ont montré qu'en absence d'oxygène, l'irradiation d'anthracène adsorbé sur des particules de gel de silice conduit à la formation d'un seul produit, le 9,10-anthracène-photodimère. En présence d'oxygène, par contre, la formation de ce dimère devient minoritaire (<20%) et d'autres produits oxygénés sont formés (**Figure I. 6**).

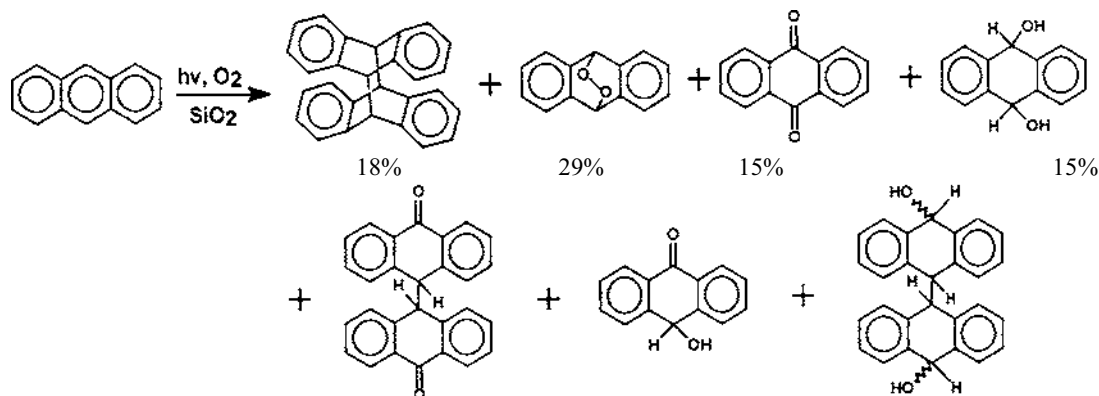


Figure I. 6 Photo-produits obtenus et leur taux de formation, après 15 minutes d'irradiation de l'anthracène sur du gel de silice, d'après Dabestani et al. (1995).

Les produits formés lors de la photodégradation des HAP particulières sont nombreux. Ce sont des HAP oxygénés, pouvant posséder des fonctions hydroxyle, cétones, quinones, aldéhydes, acides carboxyliques. A titre d'exemple, les produits de photo-dégradation du phénanthrène adsorbé sur de la silice sont présentés sur la **Figure I. 7**.

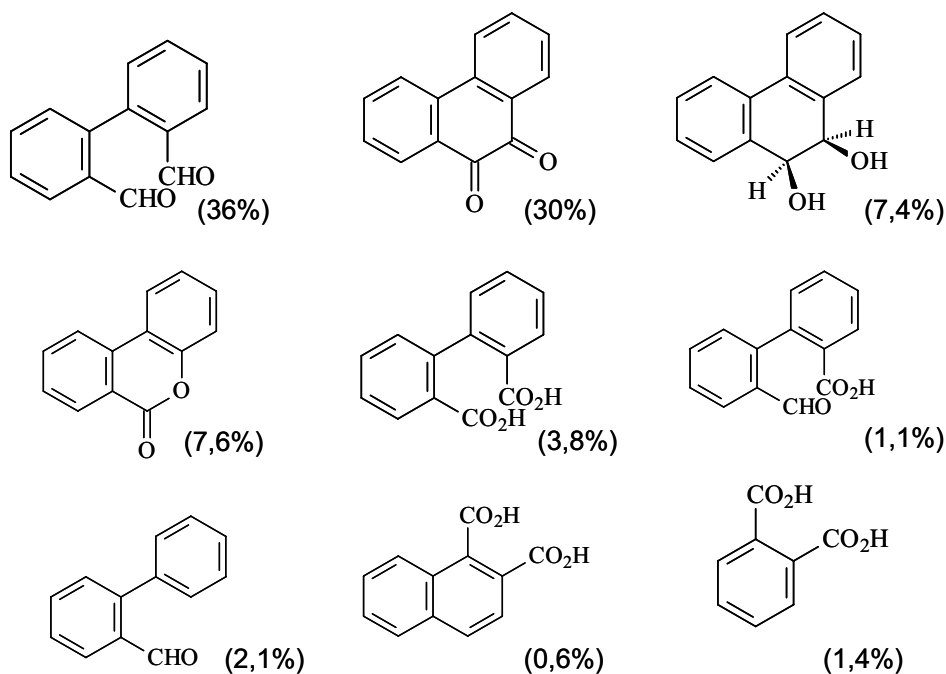


Figure I. 7 Produits de photo-dégradation du phénanthrène adsorbé sur de la silice d'après Weldon et Ogilby, 1998. Les nombres entre parenthèses sont les rendements calculés par rapport au phénanthrène ayant réagi.

Barbas et al. (1996) ont pu vérifier l'intervention de l'oxygène singulet dans le mécanisme de photodégradation du phénanthrène adsorbé sur particules de silice. Ils ont observé qu'en adsorbant une molécule-piège à oxygène singulet (2,5-diméthylfurane) à la surface des particules, la dégradation du phénanthrène était stoppée. Par contre, l'étude de Reyes et al. (2000) a montré que le mécanisme de photo-décomposition du pyrène adsorbé sur particules de silice n'impliquait pas de réaction avec l'oxygène singulet. En effet, ils n'ont pas observé la dégradation du pyrène en présence d'un promoteur d'oxygène singulet à une longueur d'onde de 650 nm, alors que la photo-décomposition du pyrène avait été observée pour une irradiation lumineuse de 320 à 420 nm. Le mécanisme proposé est donc différent du mécanisme généralement accepté : photo-excitation du pyrène particulaire conduisant à la formation d'un radical cation, puis réaction de celui-ci avec l'eau physisorbée sur la surface, et formation d'un HAP hydroxylé. En conclusion, bien que le mécanisme avec un oxygène singulet soit le mécanisme le plus souvent identifié, d'autres voies de photo-décomposition sont envisageables selon les HAP et les surfaces.

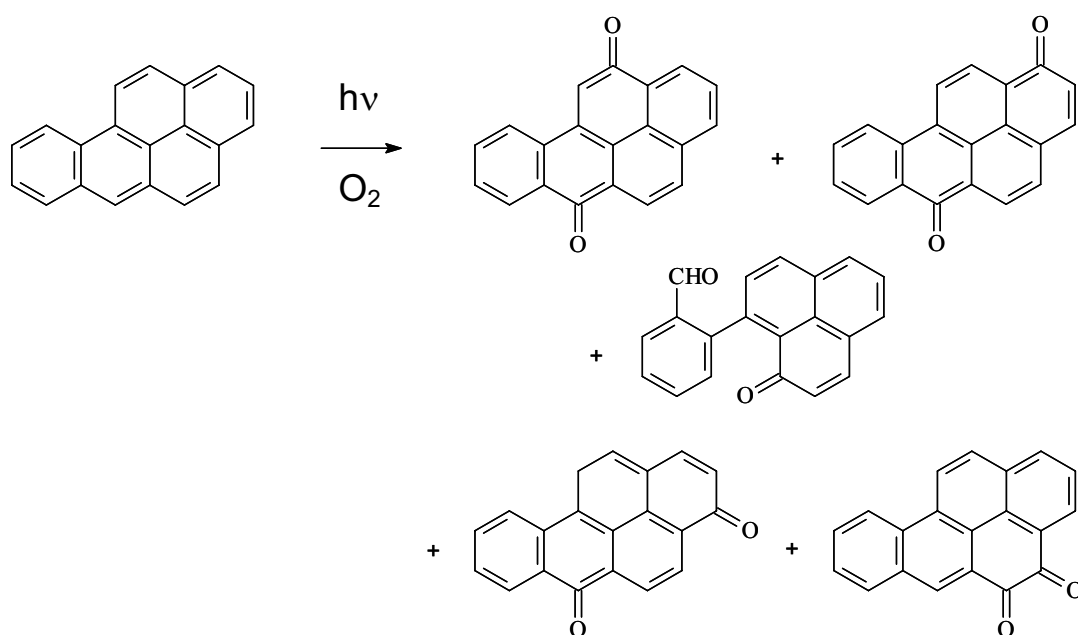


Figure I. 8 Produits de photo-dégradation du benzo[a]pyrène en solution dans le benzène, d'après Lee-Ruff et al., 1986.

Les études de photodégradation réalisées en milieu aqueux ou en solvant organique (Lee-Ruff et al., 1986, Jang et Mc Dow, 1995 et 1997) apportent également des informations pertinentes. Les produits formés et les mécanismes proposés dans ces conditions peuvent être proches de ceux impliqués dans la fraction de carbone organique

qui compose l'aérosol atmosphérique (**Figure I. 8**). En effet, la fraction organique est souvent décrite comme se comportant similairement à un liquide, déposé autour d'un noyau solide de carbone élémentaire ou d'oxydes minéraux. Ainsi, Jang et Mc Dow (1995 et 1997) ont observé la photodégradation de HAP dans le toluène en présence de méthoxyphénols et en présence d'hexane, ces derniers étant abondants respectivement dans la fraction organique des suie de bois (Hawthorne et al., 1989) et des particules diesel (Rogge et al., 1993a). Ils ont observé que la photodégradation était plus rapide en présence d'hexane.

I. 4. 3. Réactivité chimique

a. En phase gazeuse

La réactivité des HAP a été étudiée en phase gazeuse pour les composés les plus légers avec les oxydants atmosphériques majeurs. Le radical hydroxyle (OH), principal agent initiateur oxydant dans la troposphère, le radical nitrate (NO₃), principal oxydant pendant la nuit, et l'ozone (O₃) formé en quantité importante dans les zones urbaines polluées sont les trois oxydants dont les réactions ont été étudiées avec les HAP en phase gazeuse. Il n'y a pas de données cinétiques sur la réactivité du dioxyde d'azote seul (NO₂) avec les HAP en phase gazeuse.

Les constantes de vitesse de second ordre mesurées dans la littérature pour ces réactions sont présentées dans le **Tableau I. 8**. Les réactions avec OH sont de loin les plus rapides, mais l'importance relative des différentes réactions varie selon les concentrations des oxydants aux temps et lieu considérés.

	OH	NO ₃	O ₃	Références
Naphtalène	2,16.10 ⁻¹¹	-	-	Atkinson et al., 1990
Fluorène	(1,6±0,5).10 ⁻¹¹	(3,5±1,2).10 ⁻¹⁴	< 2.10 ⁻¹⁹	Kwok et al., 1997
Phénanthrène	(1,27±0,23).10 ⁻¹¹	(1,2±0,4).10 ⁻¹³	(4,0±1,0).10 ⁻¹⁹	Kwok et al., 1994
Fluoranthène	1,1.10 ⁻¹¹	-	-	Brubaker et al., 1998
Fluoranthène d10	5,0.10 ⁻¹¹	-	-	Atkinson et al., 1990

Tableau I. 8 Constantes de vitesses des réactions de 5 HAP avec OH, NO₃ et O₃ (en cm³.molécule⁻¹.s⁻¹) à 298 K.

Quelques mécanismes de réactions d'oxydation chimique des HAP en phase gazeuse sont présentés ci-dessous (**Figure I. 9** à **Figure I. 12**).

► Oxydation du phénanthrène par le radical OH en présence de NO₂

La **Figure I. 9** illustre le mécanisme de la réaction en phase gazeuse du phénanthrène avec OH, en présence de NO₂. La première étape de la réaction est l'addition du radical OH sur le carbone n°9 du phénanthrène (voir annexe 1 pour la nomenclature et la numérotation des carbones des HAP). Cette étape est suivie par l'addition de NO₂ sur le carbone n°10 du phénanthrène. Résultant de la perte d'une molécule d'eau, le produit final est le 9-nitro-phénanthrène.

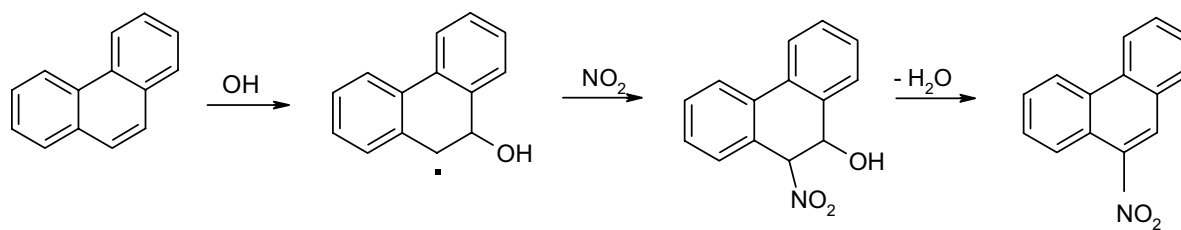


Figure I. 9 Schéma réactionnel de la dégradation du phénanthrène initiée par le radical OH d'après les travaux de Helmig et al. (1994).

► Oxydation du naphthalène par le radical OH en présence d'O₂

D'après les travaux de Bunce et al. (1997), en présence d'oxygène, le mécanisme d'oxydation du naphthalène par le radical OH est constitué de plusieurs voies (**Figure I. 10**). Tout d'abord, le radical OH peut s'additionner sur deux sites non équivalents de la molécule de naphthalène : le carbone n°1 ou le carbone n°2. Chacun des deux adduits ainsi formés peut ensuite réagir avec l'oxygène présent. Dans un cas, l'adduit peut alors céder un atome d'hydrogène pour former HO₂ et le 1- ou 2- hydroxy-naphthalène. Dans l'autre cas, l'oxygène vient s'additionner sur l'adduit sur les carbones n°1, n°2 ou n°4 pour former un radical hydroxy-naphthalène peroxy.

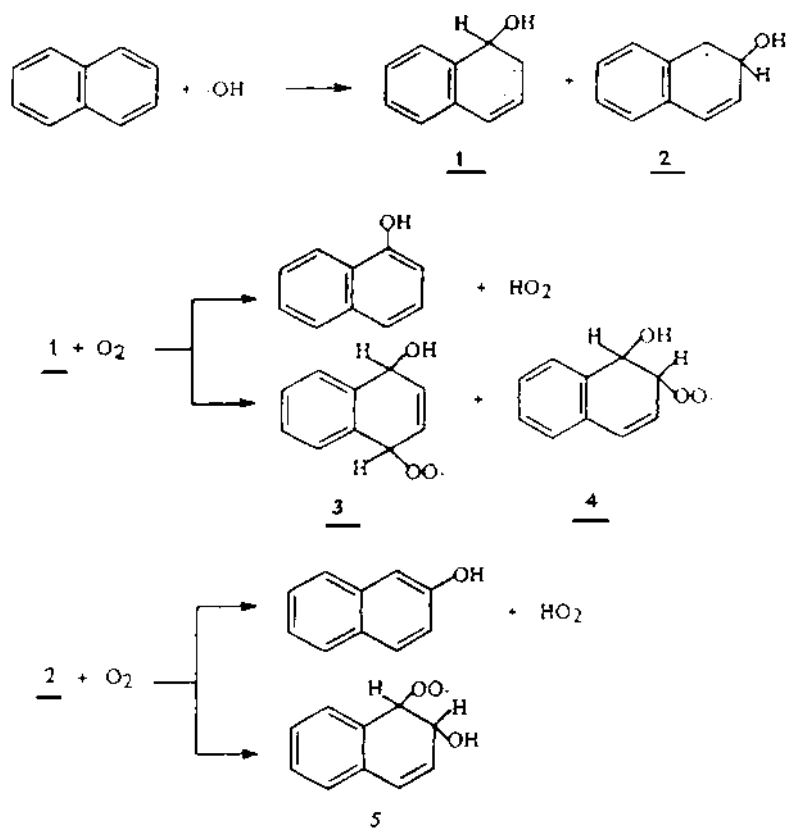


Figure I. 10 Schéma réactionnel correspondant à la dégradation du naphthalène initiée par le radical OH d'après les travaux de Bunce et al. (1997).

► Oxydation du phénanthrène initiée par OH et oxydation des produits formés

La **Figure I. 11**, d'après les travaux de Helmig et al. (1994) récapitule les différents mécanismes des réactions en phase gazeuse du phénanthrène et de ses produits d'oxydation avec le radical OH, en présence d'oxygène, ou de lumière, ou de NO_2 . Les produits finaux de ces différents mécanismes sont : le 9-phénanthrol, le 9-nitrophénanthrène, la 9,10-phénanthrènequinone, le 2,2'-diformylbiphényl, la dibenzopyranone, la 2-nitro-benzopyranone, la 9-fluorénone, et l'anhydride diphénique. Ces composés appartiennent à des familles de produits organiques très diverses, tels que les hydroxy-HAP, nitro-HAP, quinones, lactones, aldéhydes, cétones, anhydrides et mixtes.

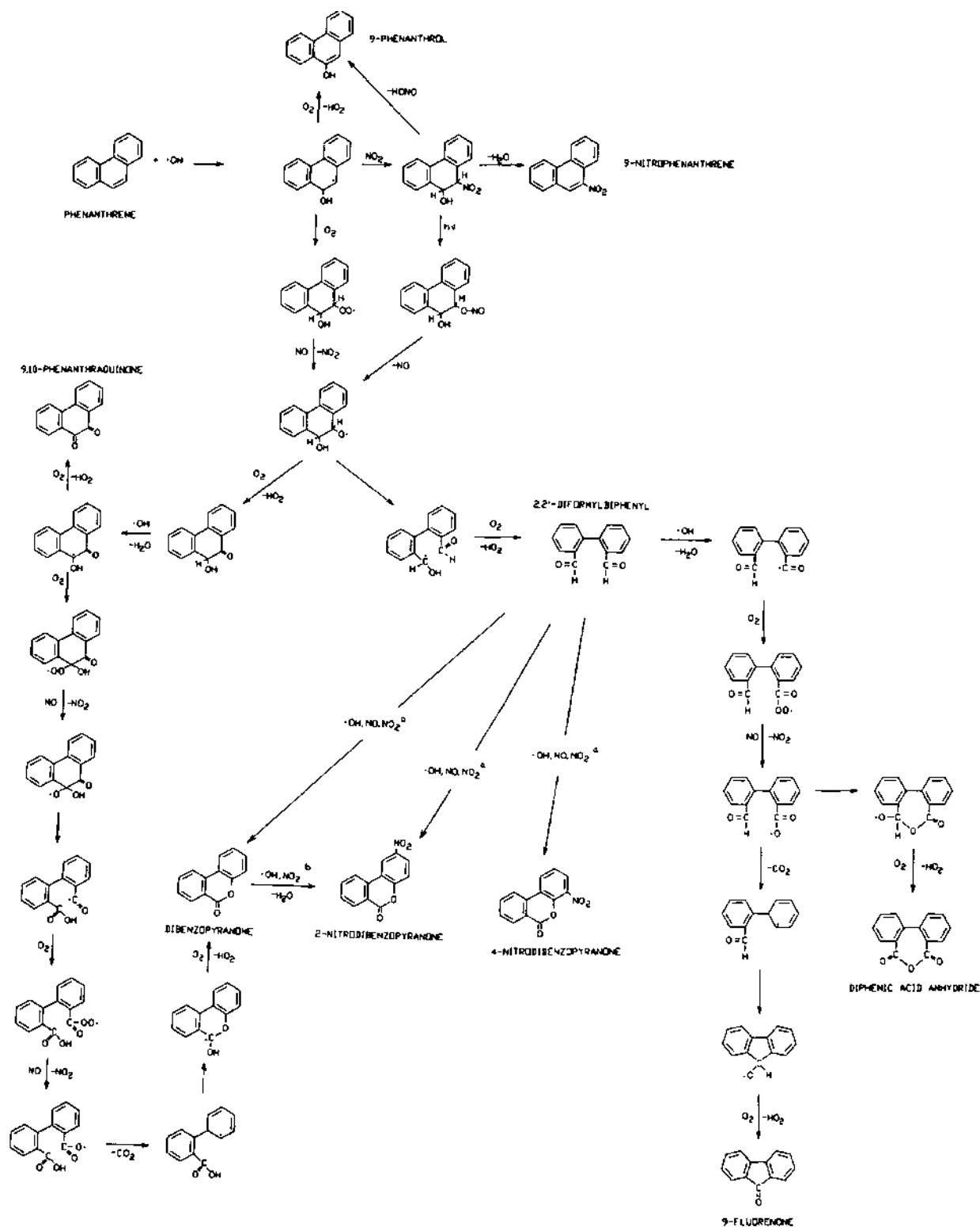


Figure I. 11 Schéma réactionnel correspondant à l'oxydation du phénanthrène initiée par le radical OH d'après les travaux de Helmig et al. (1994).

► Oxydation du phénanthrène par NO_3 en présence de NO_2 et O_2

L'oxydation du phénanthrène par NO_3 en présence de NO_2 et O_2 est illustrée par la **Figure I. 12**. La première étape du mécanisme de la réaction consiste en une addition du radical NO_3 sur le carbone n°9 ou n°10 du phénanthrène. Elle peut ensuite être suivie par l'addition d'oxygène ou de NO_2 , et ainsi mener à la formation de différents produits, certaines réactions étant réversibles d'après les travaux de Kwok et al. (1994).

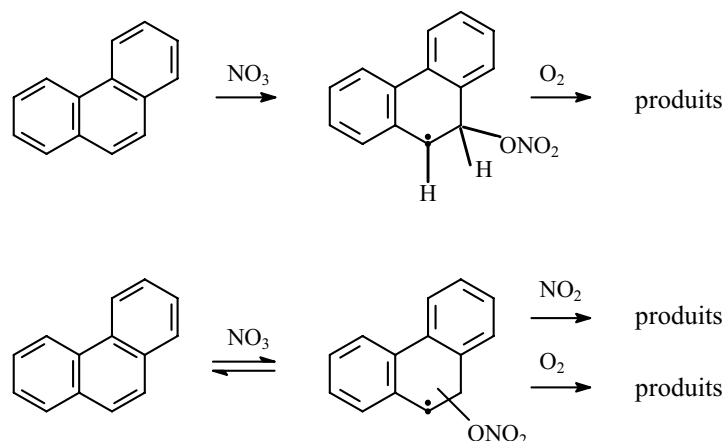


Figure I. 12 Schéma réactionnel correspondant à l'oxydation du phénanthrène par NO_3 d'après les travaux de Kwok et al. (1994).

b. En phase hétérogène gaz/solide

L'oxydation des HAP est nettement moins documentée pour la phase particulaire que pour la phase gazeuse, principalement en raison des difficultés expérimentales. En effet, les dispositifs classiquement utilisés en phase gazeuse sont généralement mal adaptés pour l'étude de la réactivité en phase hétérogène. De plus, l'analyse chimique des particules et plus précisément du devenir des composés adsorbés à leur surface, est difficilement réalisable "en ligne", simultanément à la réaction et à l'analyse de la phase gazeuse. Elle nécessite donc un traitement post-réactionnel adapté et optimisé, afin de minimiser d'éventuels artefacts.

Une des principales difficultés soulevées par l'étude de la réactivité hétérogène des HAP est le choix des composés et des particules étudiés. Selon les études, les réactions sont réalisées avec des particules modèles bien caractérisées (Alebic-Juretic et al., 1990), ou des particules réelles (Kamens et al., 1985), et même avec d'autres supports tels que

des filtres (Van Cauwenberghe et al., 1984). Estève et al. (2003) ont étudié les réactions des HAP particulaires, pris individuellement, et en mélange, adsorbés sur des particules carbonées modèles (graphite) et réelles (particules diesel). Les résultats des études concernant la réactivité chimique des HAP adsorbés sur des surfaces solides sont présentés ci-dessous, en fonction des oxydants considérés.

► Oxydation par les oxydes d'azote

Les oxydes d'azote sont émis dans l'atmosphère à l'issue de processus aussi divers que des réactions photochimiques en phase gazeuse, l'activité microbienne dans les sols, et surtout la combustion de biomasse et d'énergie fossile. Un enjeu toxicologique et sanitaire important motive l'étude de la dégradation des HAP particulaires par les oxydes d'azote puisque les nitro-HAP sont fortement toxiques et, plus précisément, sont des composés mutagènes directs. Les nitro-HAP ont effectivement été mesurés sur les particules atmosphériques, notamment sur certaines suies. Trois hypothèses sont formulées dans la littérature pour les voies de formation de ces composés : formation lors de la combustion, réaction entre HAP et oxyde d'azote ou bien, oxydation d'une molécule de HAP initiée par le radical OH, suivie d'une réaction avec un oxyde d'azote.

La réactivité des HAP particulaires avec N_2O_5 a été observée par Pitts et al. (1985) puis par Kamens et al. (1990). Lee et Schwartz (1981) rapportent que le 2-nitrofluoranthène est issu d'une attaque radicalaire alors que les 1-, 3-, 7-, et 8-nitrofluoranthènes sont formés par nitration électrophile. En solvant polaire, N_2O_5 se trouve sous forme ionique $NO_2^+NO_3^-$, alors qu'en milieu aprotique, N_2O_5 est présent sous forme moléculaire covalente. La fraction organique présente sur les particules de suie de bois contenant une proportion importante de méthoxyphenols, elle est plutôt polaire. La réaction de N_2O_5 avec un HAP particulaire impliquerait un mécanisme radicalaire, avec addition de NO_2 sur une double liaison aromatique, en milieu aprotique et une substitution électrophile de l'ion NO_2^+ , en milieu polaire. Le premier mécanisme a été décrit par Zielinska et al. (1986) et est présenté sur la **Figure I. 13**.

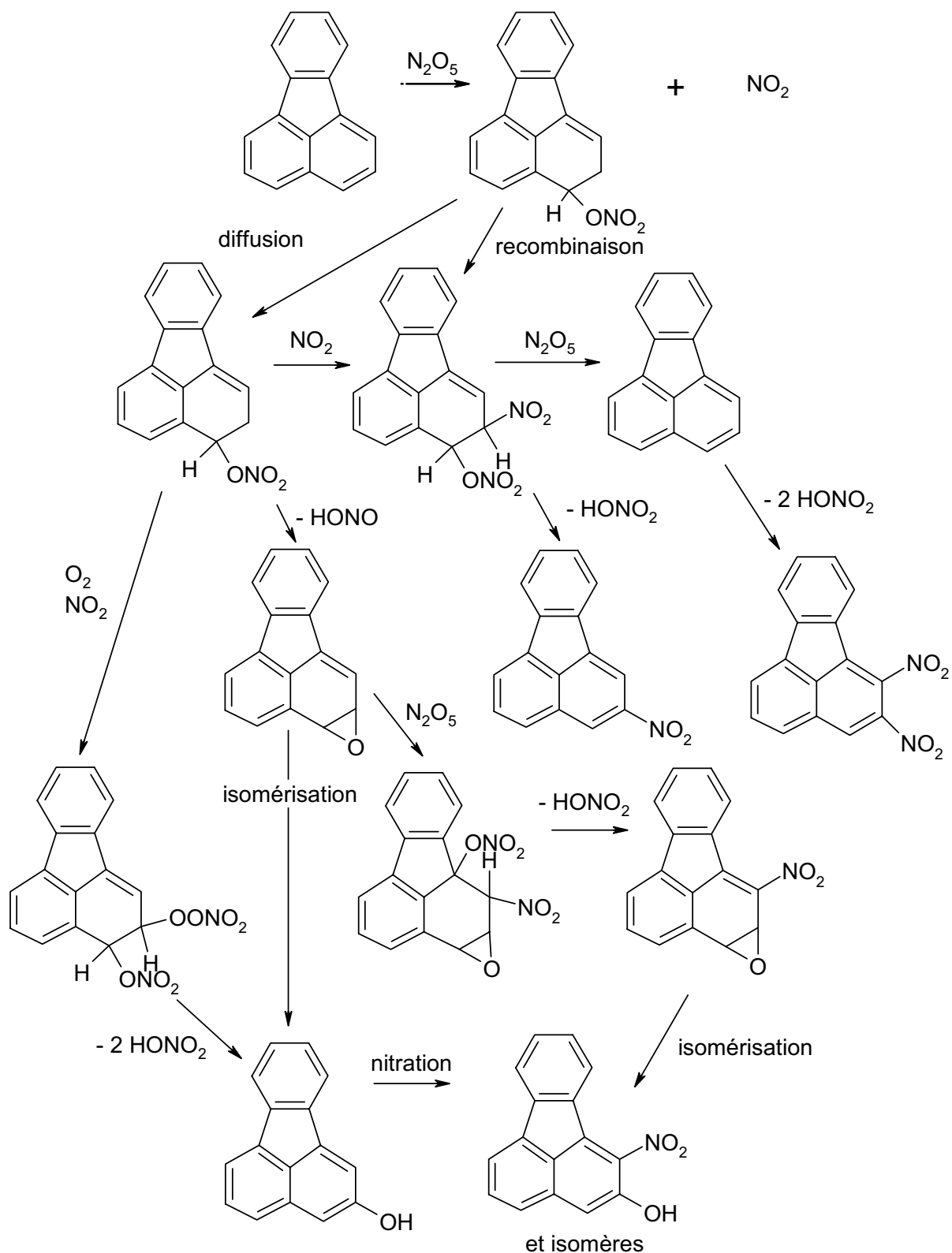


Figure I. 13 Mécanisme proposé par Zielinska et al. (1986) pour la réaction du fluoranthène avec N_2O_5/NO_3 , en solvant non-polaire.

Il y a 20 ans environ que la réactivité des oxydes d'azote avec les HAP particulaires a été mise en évidence, notamment par les phénomènes artefactuels observés lors de prélèvements de particules atmosphériques en présence de NO₂. Brorström et al. (1983) ont mesuré que le taux de dégradation du benzo[a]anthracène et du benzo(a)pyrène était proportionnel à la concentration en NO₂. Van Cauwerberghe et al. (1984) ont observé de plus, que la réaction des HAP particulaires avec NO₂ semblait catalysée par HNO₃, mais n'avait pas lieu en présence de cette espèce nitrée seule.

Kamens et collaborateurs ont étudié les réactions de NO₂ avec des HAP adsorbés sur des particules de suie de bois et sur des particules diesel dans une chambre de simulation atmosphérique. Ils ont mesuré des constantes cinétiques de second ordre variant entre $3,7 \times 10^{-18}$ et $2,6 \times 10^{-19}$ cm³.molecule⁻¹.s⁻¹, selon la nature du HAP et sa concentration particulaire (Kamens et al., 1990). Par ailleurs, NO₂ adsorbé sur une particule solide pourrait se redistribuer sous diverses formes dont HONO et H⁺NO₃⁻ en présence d'eau adsorbée sur la surface (Lee et Schwartz, 1981). Cette hypothèse a été confirmée par les études de Goodman et al. (1999), Underwood et al. (1999), Grassian (2002) et Hanisch et Crowley (2001), mais pour de fortes concentrations en NO₂ seulement ($[NO_2] > 10^{15}$ molécules.cm⁻³).

► Oxydation par O₃

Dans la troposphère, en milieu non pollué, la concentration d'ozone est stabilisée par un équilibre impliquant les oxydes d'azote NO et NO₂. En milieu pollué, et plus précisément en présence de composés organiques volatils (COVs), d'oxydes d'azote et de lumière, ce cycle est perturbé et la concentration en ozone peut augmenter significativement (voir **Figure I. 14**).

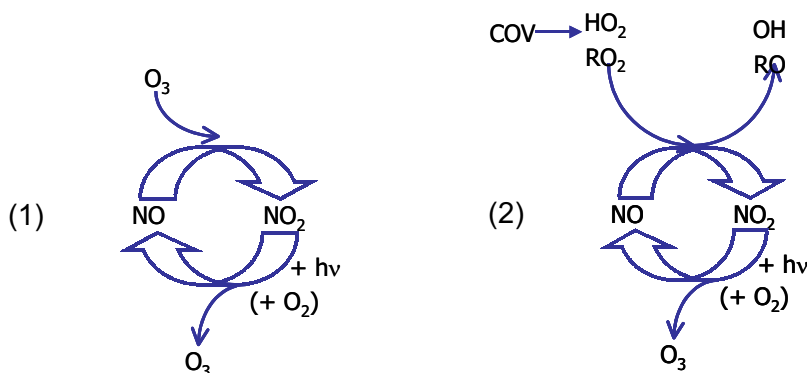


Figure I. 14 Cycle de l'ozone troposphérique (1) en milieu non pollué, (2) en milieu pollué (présence de COVs, d'oxydes d'azote et de lumière).

L'action de l'ozone sur les HAP particulaires est connue de longue date. Dès 1972, deux mécanismes ont été proposés. Dans le premier mécanisme, l'ozone s'additionne sur une double liaison provoquant la rupture de cette liaison et la formation d'un diacide. Dans le second mécanisme, l'ozone forme un pont entre deux carbones non liés, conduisant à la formation de quinones. Ces deux mécanismes sont illustrés sur la **Figure I. 15**.

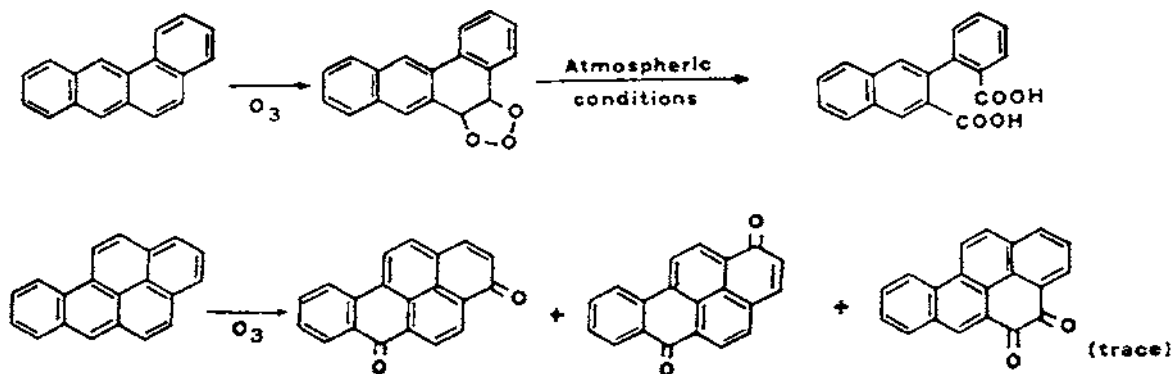


Figure I. 15 Oxydation de HAP par l'ozone (National Academy of Sciences, 1972).

Différents auteurs ont observé qu'en présence d'ozone, le benzo[a]pyrène, adsorbé sur une surface solide, verre de montre ou boîte de Pétri (Lane et Katz, 1977), filtres en fibre de verre (Pitts et al., 1980) était dégradé. Au cours de ces travaux, certains produits d'oxydation du benzo[a]pyrène, tels que le benzo[a]pyrène-4,5-époxyde et des benzo[a]pyrène-quinones ont aussi été identifiés (voir **Figure I. 16**).

Kamens et al. (1985) ont exposé des particules de suie de bois dans une chambre de simulation à l'obscurité et en présence d'ozone et de NO_2 . Les constantes de vitesse obtenues sont de l'ordre de 4×10^{-18} à $1,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, soit environ 5 fois plus faibles que les constantes des réactions pour lesquelles les HAP étaient adsorbés sur les filtres. Alebic-Juretic et al. (1990) ont mesuré les constantes de vitesse pour plusieurs HAP adsorbés sur des particules de silice et exposés à l'ozone seul. Les valeurs trouvées varient entre 5×10^{-18} et $3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, selon le HAP considéré et le taux de recouvrement de la surface. Le benzo[a]anthracène et le benzo[a]pyrène sont les plus réactifs. De plus, similairement à ce qui avait été observé pour la photolyse des HAP particulaires, l'écart entre le composé le plus réactif et le moins réactif est plus grand dans le cas de particules de silice que dans le cas de particules de suie de bois. Les effets de la structure du HAP, de la nature du support solide et de son taux de recouvrement sur la réactivité des HAP particulaires avec l'ozone semblent être de première importance, cependant, les données cinétiques sur ces réactions sont limitées.

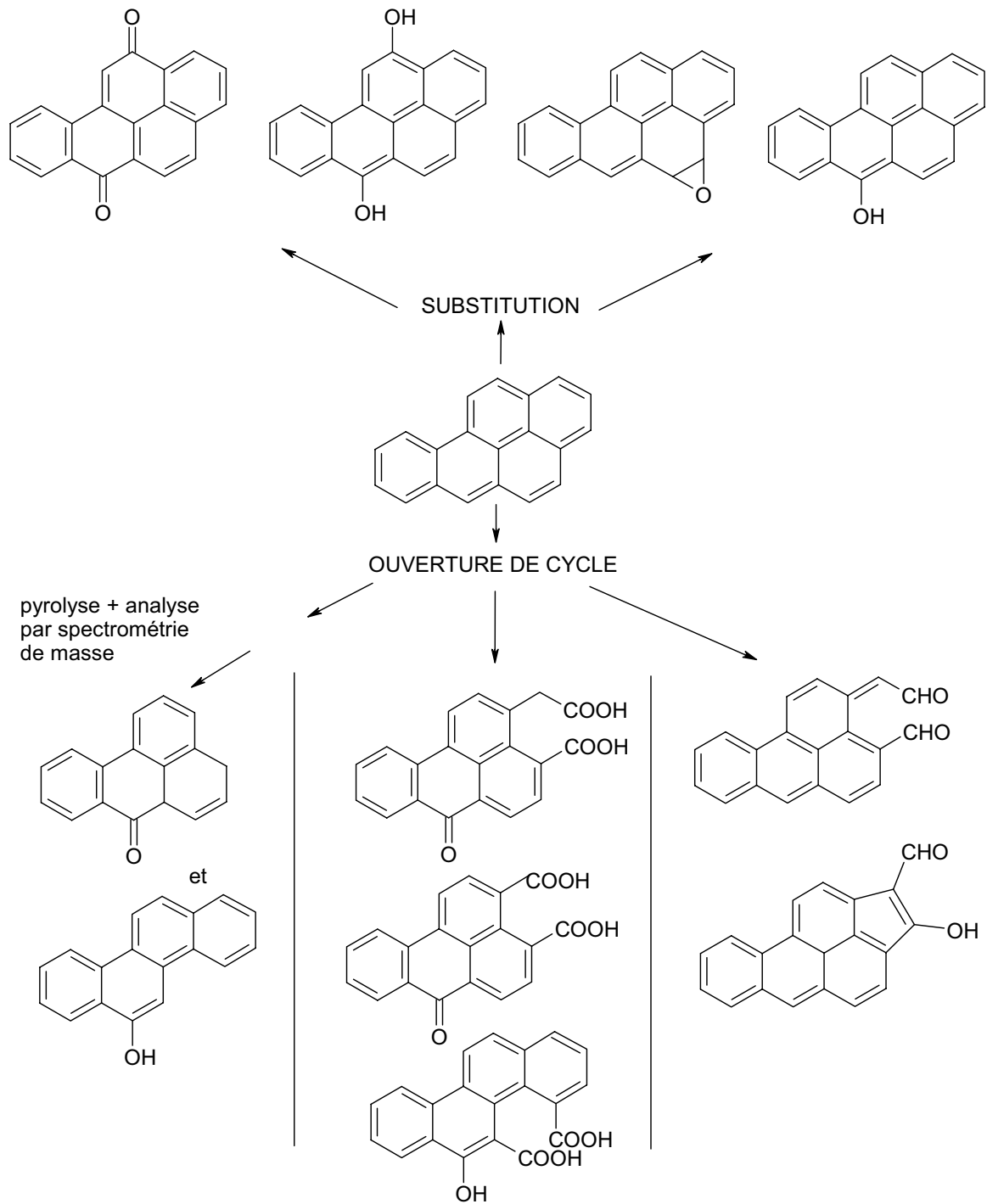
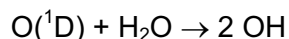


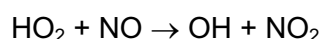
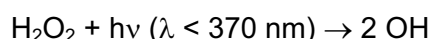
Figure I. 16 Produits de la réaction du benzo[a]pyrène adsorbé sur un filtre avec l’ozone, d’après Van Cauwenberghé et al., 1984.

► Oxydation par le radical OH

Les radicaux hydroxyles (OH) sont formés dans l'atmosphère lors de la réaction d'une molécule d'eau avec un atome O(¹D) issu de la photolyse de l'ozone.



La photolyse de HONO dans les atmosphères polluées et celle de H₂O₂, peuvent aussi produire, dans une moindre mesure, de manière directe des radicaux OH.



Bien que les réactions de HAP en phase gazeuse avec le radical OH aient été décrites dans plusieurs travaux (voir I. 4. 3. a. En phase gazeuse), il existe très peu de données sur la réactivité de ce radical avec les HAP particulaires. Bertram et al. (2001) ont mis en évidence la réaction d'OH avec le pyrène adsorbé sur une surface de Pyrex, sans toutefois proposer de mécanisme.

Les travaux d'Estève (2002) documentent la réactivité de plusieurs HAP adsorbés sur des particules carbonées modèles (graphite) et réelles (particules diesel) avec ce radical, en présence de NO et NO₂. Les réactivités des différents HAP testés individuellement et en mélange sont similaires à un facteur 2 près, l'anthracène et le benzo[a]pyrène étant les plus réactifs, et le fluoranthène et le benzo[e]pyrène étant les moins réactifs. Les résultats obtenus montrent que les HAP réagissent moins vite qu'en phase gazeuse, d'environ un ordre de grandeur, lorsqu'ils sont adsorbés sur du graphite ($k_{\text{moy}} = 4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et d'environ deux ordres de grandeur lorsqu'ils sont adsorbés sur des particules diesel ($k_{\text{moy}} = 4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Estève (2002) a aussi identifié les produits de dégradation du phénanthrène et de l'anthracène adsorbés sur du graphite et proposé les mécanismes de réaction. Le mécanisme de la formation du 9-hydroxy-anthracène, par réaction de l'anthracène avec le radical OH en présence de NO₂, est détaillé ci-dessous (**Figure I. 17**). La réaction de NO₂ avec l'adduit formé par addition du radical OH sur l'anthracène est suivie de la perte de HONO, de façon concertée ou non. Aucune étude n'a été menée sur la réactivité du radical OH avec des HAP adsorbés sur des particules minérales.

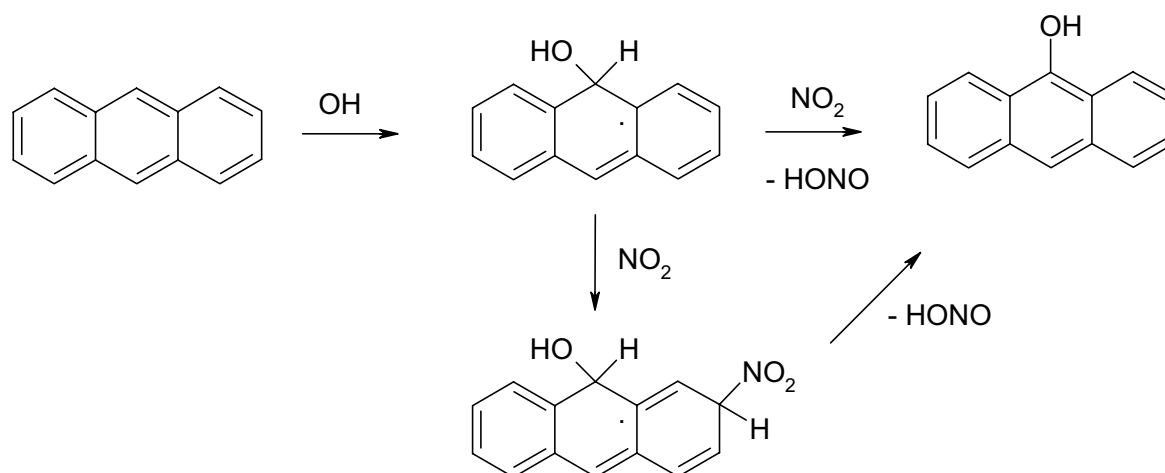


Figure I. 17 Voie de formation supposée du 9-hydroxy-anthracène à la surface des particules de graphite par réaction de l'antracène avec OH et NO₂, d'après Estève (2002).

I. 5. Objectifs de l'étude

L'objectif général de cette étude est de documenter le devenir chimique des hydrocarbures aromatiques polycycliques particuliers dans l'atmosphère, en termes cinétiques et mécanistiques.

Les enjeux qui motivent ce travail sont doubles.

- ▶ La toxicité élevée des hydrocarbures aromatiques polycycliques ainsi que le caractère nocif marqué de leurs dérivés "polaires" donnent une dimension sanitaire à cette étude.
- ▶ Les données concernant les réactions hétérogènes étant déficientes pour une description correcte des phénomènes atmosphériques, cette étude souhaite contribuer à fournir des informations cinétiques et mécanistiques pertinentes pour les réactions d'une classe de composés, à l'interface gas/solide.

L'étude de la dégradation des HAP particuliers a été effectuée avec des particules modèles, simples et bien caractérisées. Deux types de particules ont été utilisés afin de comparer l'influence de la nature du support solide sur la réactivité des HAP particuliers. Le graphite et la silice ont été retenus comme modèles respectifs des particules carbonées et minérales. Pour les particules de silice, l'influence des paramètres granulométriques (taille des particules et taille des pores) sur la réactivité des HAP particuliers a été étudiée. Les cinétiques de treize composés, représentatifs de ceux trouvés dans l'atmosphère ont été mesurées pour les réactions avec NO_2 et O_3 , pour mettre en évidence l'influence de la structure de la molécule sur sa réactivité. Les produits majoritaires de la réaction de l'ozone sur le phénanthrène et l'anthracène, adsorbés sur des particules de silice et de graphite, ont été identifiés en vue de proposer des mécanismes de réactions. L'étape d'extraction des HAP particuliers a également fait l'objet d'un développement analytique afin de pouvoir mesurer les concentrations en HAP particuliers plus proches des concentrations environnementales dans un travail futur.

Références bibliographiques

Abbey D. E., Nishino N., Mc Donnell W. F., Burchette R. J., Knutsen S. F., Beeson W. L. Et Yang J. X. Long-term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in nonsmokers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 159, 373-382, 1999.

Aceves M. et Grimalt J. O. Seasonally dependent size distributions of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols from densely populated areas. *Environmental Science and Technology*, 27, 2896-2908, 1993.

Albinet A., Fievet A., Guillaumet N., Moirez K., Rouez M. et Leoz E. *Caractérisation chimique de la fraction polaire des particules présentes dans l'air ambiant*. Rapport intermédiaire n°1, BCRD, INERIS-DRC-03-44327-AIRE-n°752/Aal, 7 novembre 2003.

Alebic-Juretic A., Critas T. et Klasinc L. Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier, *Environmental Science and Technology*, 24, 62-66, 1990.

Allen J. O., Dookeran M. N., Smith K. A. et Sarofim A. F., Taghizadeh K. et Lafleur A. L. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. *Environmental Science and Technology*, 30, 1023-1031, 1996.

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

Almeida G. A., Koepke P., Shettle E. P. *Atmospheric aerosols: Global climatology and radiative characteristics*. Deepack Publishing Hampton Virginie. 1991.

Andreae M. O. Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels. In *World survey of climatology, Future Climates of the World*. A. Henderson-Sellers, Elsevier, Amsterdam. 16, 341-392, 1995.

Association pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique (APPA), *Dossier : la Terre, l'Atmosphère*, <http://www.appa-ds.com/cdrom/dossiers/dos01elv.htm>, site consulté en juin 2004.

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

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

Bauschlicher C. W., Ricca A. Mechanisms for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) growth. *Chemical Physics Letters*, 326, 283-287, 2000.

Behymer T. D. et Hites R. A. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates. *Environmental Science and Technology*, 19, 1004-1006, 1985.

Behymer T. D. et Hites R. A. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environmental Science and Technology*, 22, 1311-1319, 1988.

Bennett R. L., Knapp K. T., Jones P. W., Wilkerson J. E. et Strup P. E. A measurement of polynuclear aromatic hydrocarbons and other hazardous organics in stack gases, in *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Third International Symposium on Chemistry and Biology, Carcinogenesis and Mutagenesis*, édité par P. W. Jones, Ann Arbor Sciences, Ann Arbor, Michigan. 419-428, 1979.

Bertram A.K., Ivanov A.V., Hunter M., Molina L.T. et Molina M.J. The reaction probability of OH on surfaces of tropospheric interest. *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 9415-9421, 2001.

Besombes J.-L., Maitre A., Patissier O., Marchand N., Chevron N., Stoklov N. et Masclet P. Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator, *Atmospheric Environment*, 35, 6093-6104, 2001.

Brasseur G. P., Orlando J. J., Tyndall G. S. in *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Oxford University Press, NY, USA, 530-534, 1999.

Broström E., Grennfelt P., Lindskog A., Sjodin A. et Nielsen T. Transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons during sampling in ambient air by exposure to different oxidized nitrogen compounds and ozone. *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: formation, metabolism and measurement, 7th International Symposium (1982)*, 1983.

Brubaker W.W. et Hites R.A. OH kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 915-921, 1998.

Budzinski H. *Les composés aromatiques alkylés dans les échantillons pétroliers : aspects physico-chimiques et thermodynamiques*. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1, 1993.

Bunce N., Liu L., Zhu J. et Lane D. Reaction of naphthalene and its derivatives with OH radicals in the gas phase. *Environmental Science and Technology*, 31, 2252-2259, 1997.

Calvert J.G., Atkinson R., Becker K. H., Kamens R. M., Seinfeld J. H., Wallington T. J., Yarwood G., in *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons*. Oxford University Press, New York, NY, USA, 2002.

Caricchia A. M., Chiavarini S. et Pezza M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*, 33, 3731-3738, 1999.

Dabestani R., Ellis K. J., Sigman M. E. Photodecomposition of anthracene on dry surfaces : products and mechanisms. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 86, 231-239, 1995.

Dechenaux J., Jonot J., Sargentino O. "Atmosphère Atmosph'air". Cahier documentaire de l'APPA. 1998.

Didyk B. M., Simoneit B. R. T., Pezoa L. A., Riveros M. L. et Flores A. A. Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterisation. *Atmospheric Environment*, 34, 1167-1179, 2000.

Dlugi R. et Günsten H. The catalytic and photocatalytic activity of coal fly ashes. *Atmospheric Environment*, 17; 1765, 1983.

Dunstan T. D. J., Mauldin R. F., Jinxin Z., Hipps A. D., Wehry E. L. et Mamantov G. Adsorption of photodegradation of pyrene on magnetic, carbonaceous, and mineral subfractions of coal stack ash. *Environmental Science and Technology*, 23, 303-308, 1989.

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

Eisenberg W. C., Taylor K et Murray R. W. Production of singlet delta oxygen by atmospheric pollutants. *Carcinogenesis (London)*, 5, 1095-1096, 1984.

Enya T., Suzuki H., Watanabe T., Hirayama T., Hisamatsu Y. 3-nitrobenzanthrone, a powerful bacterial mutagen and suspected human carcinogen found in diesel exhaust and airborne particulates. *Environmental Science and Technology*, 31, 2772-2776, 1997.

Estève W. *Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules carbonées d'intérêt atmosphérique : développements analytique, cinétique et mécanistique.* Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1, 2002.

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

Fernandez P., Grimalt J. et Vilanosa R. Atmospheric gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in high mountains regions of Europe. *Environmental Science and Technology*, 36, 1162-1168, 2002.

Finlayson-Pitts B.J. et Pitts J.N. *Atmospheric chemistry, Fundamentals and experimental techniques.* Wiley Interscience Editions, New York. 1986.

Fox M. A. Et Olive S. Photooxidation of anthracene on atmospheric particulate matter. *Science*, 205, 582-583.

Freeman D. J. et Cattell F. C. R. Wood burning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 24, 1181-1185.

Funcke W., König J. et Balfanz E. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in flue gases from coal-fired power plants, in *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Physical and biological chemistry, A decades of progress, Tenth International Symposium*, édité par M. Cooke et A. J. Dennis, Batelle Press, Columbus. 277-284, 1988.

Gardner B., Hewitt C.N. et Jones K. PAHs in air adjacent to two inland water bodies. *Environmental Science and Technology*, 29, 2405-2413, 1995.

Grassian V. H. Chemical Reactions of Nitrogen Oxides on the Surface of Oxide, Carbonate, Soot, and Mineral Dust Particles: Implications for the Chemical Balance of the Troposphere, *Journal of Physical Chemistry A*, **106**, 860-877, 2002.

Grassian V. H. et Carmichael G. R.,

<http://www.atmos.anl.gov/ACP/2002presentations/Carmichael02.pdf>, site consulté en juin 2004.

A. L. Goodman, G. M. Underwood et V. H. Grassian, Heterogeneous Reaction of NO₂: Characterization of Gas-Phase and Adsorbed Products from the Reaction, 2 NO₂(g) + H₂O(a) → HONO(g) + HNO₃(a) on Hydrated Silica Particles. *Journal of Physical Chemistry A*, 103, 7217-7223, 1999.

Hailwood M., King D., Leozt-Garzianda E., Maynard R., Menichini E., Moorcroft S., Pacyna J., Perez Ballesta P., Schneider J., Westerholm R., Wichmann-Fiebig M., Woodfield M., Van Bree L., Conolly C. *Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), Position paper.* Publication officielle du groupe de travail sur les HAP pour l'Union Européenne, 27 juillet 2001, rapport disponible sur les sites internet suivants (consultés en avril 2004) : http://europa.eu.int/comm/environment/air/pdf/pp_pah.pdf et http://europa.eu.int/comm/environment/air/pdf/annex_pah.pdf, consultés en avril 2004.

Hanisch F. and Crowley J. N. Heterogeneous Reactivity of Gaseous Nitric Acid on Al₂O₃, CaCO₃, and Atmospheric Dust Samples: A Knudsen Cell Study, *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 3096-3106, 2001.

Hawthorne S. B., Kreiger M. S., Miller D. J. et Mathiason M. B. Collection and quantitation of methoxylated phenol tracers for atmospheric pollution from residential wood stoves. *Environmental Science and Technology*, 23, 470-475, 1989.

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

Hunt G. T., Kindya R. J., Hall R. R., Fennelly R. F. et Hoyt M. The polycyclic aromatic environment of the fluidised bed coal combustion process - An investigation of chemical and biological activity of polynuclear aromatic hydrocarbons, in *Physical and Biological Chemistry, Sixth International Symposium*, édité par M. Cooke et A. J. Dennis, Batelle Press, Columbus. 367-381, 1982.

Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) Dossier : *Amiante, l'essentiel*, http://www.inrs.fr/htm/amiante_l_essentiel.html, site consulté en septembre 2004.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), *Climate Change 2001, The scientific basis*, Cambridge Ed., 2001.

Jaffrezo J. L., Clain M. P. et Masclet P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in polar ice of greenland. Geochemical use of these atmospheric tracers. *Atmospheric Environment*, 28, 1139-1145, 1994.

Jang M. Et Mc Dow S. R. Benzo(a)anthracene photodegradation in the presence of known organic constituent of atmospheric aerosols. *Environmental Science and Technology*, 29, 2654-2660, 1995.

Jang M. Et Mc Dow S. R. Products of benzo(a)anthracene photodegradation in the presence of known organic constituent of atmospheric aerosols. *Environmental Science and Technology*, 31, 1046-1053, 1997.

Jenkins B. M., Jones A. D., Turn S. Q. et Williams R. D. Particle concentration, gas-particle partitioning, and species intercorrelations for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emitted during biomass burning. *Atmospheric Environment*, 30, 2825-2835, 1996.

Kamens R.M., Perry J.M., Saucy D.A., Bell D.A., Newton D.L. et Brand B. Factors which influence PAH decomposition on airborne wood smoke particles, *Environment International*, 11, 131-136, 1985.

Kamens R. M., Guo Z., Fulcher J. N. et Bell D. A. The influence of humidity and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environmental Science and Technology*, 22, 103-108, 1988.

Kamens R.M., Guo et Mcdow S.R. Polynuclear aromatic hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N_2O_5 on atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 24A, 1161-1173, 1990.

Katrinak K. <http://7starm.asu.edu/soot.html>, site consulté en juin 2004.

Keith L. H. et Telliard W. A., Priority pollutants. I. A perspective view. *Environmental Science and Technology*, 13, 416-423, 1979.

Kendall M., Hamilton R. S., Watt J. et Williams I. D. Characterisation of selected speciated organic compounds associated with particulate organic matter in London. *Atmospheric Environment*, 35, 2483-2495, 2001.

Kennaway E. L. The identification of a carcinogenic compound in coal-tar. *British Medecine Journal*, 749-752, 1955

Kennaway E. L. et Hieger I. Carcinogenic substances and their fluorescence spectra. *British Medecine Journal*, 1044, 1930.

Klockars M. <http://www.ktl.fi/sytty/abstracts/klocka.htm>, site consulté en juin 2004.

Korfmacher W. A., Natusch D. F. S., Taylor D., Wehry E. L. et Mamantov G. Thermal and photochemical decomposition of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons. *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*, 165-170, 1979.

Korfmacher W. A., Wehry E. L., Mamantov G. et Natusch D. F. S. Resistance to photochemical decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons vapour-adsorbed on coal fly ash. *Environmental Science and Technology*, 14, 1094-1099, 1980.

Kwok E.S.C., Harger W.P., Arey J. et Atkinson R. Reactions of gas-phase phenanthrene under simulated atmospheric conditions. *Environmental Science and Technology*, 28, 521-527, 1994.

Kwok E.S.C., Atkinson R. et Arey J. Kinetics of the gas-phase reactions of indan, indene, fluorene and 9,10-dihydroanthracene with OH radicals, NO₃ and O₃. *International Journal of Chemical Kinetics*, 29, 299-309, 1997.

Lafon V. *Développement d'une méthodologie de caractérisation des propriétés physiques et chimiques de surface des aérosols atmosphériques: application aux aérosols émis par la combustion automobile.* Thèse de doctorat. Université Paris VII, 2000.

Lane D. A. et Katz M. The photomodification of benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene, and benzo(k)fluoranthene under simulated atmospheric conditions, in *Fate of Pollutants. I. The air and water environments*, édité par I. Suffet, John Wiley-Interscience, New York, 1977.

Lee Y.-N., Schwartz S. E. Reaction kinetics of nitrogen dioxide with liquid at low pressure. *Journal of Physical Chemistry*, 85, 840-848, 1981.

Lee-Ruff E. , Kazarians-Moghaddam H. et Katz M. Controlled oxidation of benzo(a)pyrene. *Canadian Journal of Chemistry*, 64, 1297-1302, 1986.

Lelièvre S. *Etudes en laboratoire des interactions d'espèces oxydantes gazeuses atmosphériques (O₃, NO₂, radicaux HOx) avec des suies.* Thèse de doctorat. Université d'Orléans, 2004.

Leotz-Garzianda E. *Caractérisation de la matière organique gazeuse et particulaire due au moteur diesel, à l'émission et dans l'air ambiant.* Thèse de doctorat. Université Paris VII, 1998.

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

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

Lintelmann J., Katayama A., Kurihara N., Shore L. et Wenzel A. Endocrine disruptors in the environment, IUPAC technical report, *Pure and Applied Chemistry*, 75, 631-681, 2003.

Miguel A. H., Kirchstetter T. W., Harley R. A. et Hering S. V. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science and Technology*, 32, 450-455, 1998.

Ministère de la santé et de la protection sociale, *Circulaire DGS/VS 3 n° 98-48 du 26 janvier 1998 relative aux valeurs de référence recommandées par le Conseil supérieur d'hygiène publique de France pour le dioxyde de soufre, le monoxyde de carbone, le benzène et les hydrocarbures aromatiques polycycliques*, <http://www.sante.gouv.fr/adm/dagpb/bo/1998/98-07/a0070381.htm>, site consulté en septembre 2004.

Monod A. *La réactivité troposphérique de composés organiques oxygénés en phase gazeuse: étude expérimentale et évaluation de son impact sur la capacité oxydante de l'atmosphère par une approche multiphasique*. Thèse de doctorat. Université Paris VII, 1997.

Nikolaou K., Masclat P., Mouvier G. Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere - a critical review. *The Science of the Total Environment*, 32, 103-132, 1984.

Oda J., Maeda I., Mori T., Yasuhara A. et Saito Y. The relative proportions of polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygenated derivatives in accumulated organics particulates as affected by air pollution sources. *Environmental Science and Technology*, 33, 426-434, 1998.

Odabasi M., Vardar N., Sofuoglu A., Tasdemir Y. et Holsen T. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. *The Science of the Total Environment*, 227, 57-67, 1999.

Offenberg J.H. et Baker J.E. Aerosol size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and over-water atmospheres. *Environmental Science and Technology*, 33, 3324-3331, 1999.

Oros D. R. Et Simoneit B. R. T. Identification and emission factors of molecular tracer in organic aerosols from biomass burning. Part1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry*, 16, pages, 2001a.

Oros D. R. et Simoneit B. R. T. Identification and emission factors of molecular tracer in organic aerosols from biomass burning. Part2. Deciduous trees. *Applied Geochemistry*, 16, pages, 2001b.

Pääjärvi G., Jernström B., Stenius U. et Seidel A. Exposure of mammalian cells to diol epoxides from benzo[a]pyrene and dibenzo[a,l]pyrene and effects on Mdm2 and P53, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 24, 537-5348, 2004.

Pait A. S. et Nelson J. O. *Endocrine disruption in fish: an assessment of recent research and results*, NOAA technical memorandum, NOS NCCOS CCMA 149. Silver Spring, MD: NOAA, NOS, Center for coastal monitoring and assessment. June 2004.

Peters A., Wichmann H.E E., Tuch T., Heinrich J. et Heyder J. Respiratory effects and associated with the number of ultrafine particles. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 155, 1376-1383, 1997.

Pitts J. N. Jr, Lokensgard D. M., Ripley P. S., Van Cauwenberghe K. A., Van Vaeck L., Shaffer S. D., Thill A. J. et Belser W. L. Jr "Atmospheric" epoxidation of benzo(a)pyrene by ozone: formation of the metabolite benzo(a)pyrene, 4-5-epoxide. *Science*, 210, 1347-1349, 1980.

Pitts J. N. Jr, Zielinska B., Arey J., Ramdahl T., Winer A. M., Atkinson R. et Harger W. P. Formation of nitroarenes from the reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with dinitrogen pentoxide. *Environmental Science and Technology*, 19, 1115-1121, 1985.

Pósfai M. <http://7starm.asu.edu/soot.html>, site consulté en juin 2004.

Ramdahl T., Altheim I., Rustad S. et Olsen T. Chemical and biological characterisation of emissions from small residential wood stoves burning wood and charcoal. *Chemosphere*, 11, 601-611, 1982.

Ramdahl T. et Moller M. Chemical and biological characterisation of emissions from a cereal straw burning furnace. *Chemosphere*, 12, 23-34, 1983.

Ravishankara A. R., Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere, *Science*, 276, 1058-1064, 1997.

Reilly P., Gieray R., Whitten W. et Ramsay M. Real-time characterization of the organic composition and size of individual diesel engine smoke particles. *Environmental Science and Technology*, 32, 2672-2679, 1995.

Renoux A. et Boulan D., *Les aérosols: physique et métrologie*. Lavoisier Tec & Doc, Paris. 1998.

Reyes A. S., Medina M., Crespo-Hernandez C., Cedeno M. Z., Arce R., Rosario O., Steffenson D. M., Ivanov I. N., Sigman M. E., et Dabestani R. Photochemistry of pyrene on unactivated and activated silica surfaces. *Environmental Science and Technology*, 34, 415-421, 2000.

Rogge F.W., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R. Sources of fine organic aerosol. 2. Non-catalyst and catalyst equipped automobiles and heavy duty diesel trucks, *Environmental Science and Technology*, 27, 636-651, 1993a.

Rogge F.W., Mazurek M.A., Hildemann L.M., Cass G.R. et Simonbeit B.R.T. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level : identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment*, 27A, 1309-1320, 1993b.

Rossi M. J., Atmospheric pollution: the role of heterogeneous chemical reactions, *Chimia*, 50, 199-208, 1996.

Salvi S., Blomberg A., Rudell B., Kelly F., Sandström T., Holgate S. T. et Frew A. Acute inflammatory responses in the airways and peripheral blood after short-term exposure to diesel exhaust in healthy human volunteers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 159, 702-709, 1999.

Schauer J., Kleeman M., Cass G. et Simoneit B.R.T. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through C 30 organic compounds from medium duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology*, 33, 1578-1587, 1999.

Underwood G. M., Miller T. M. and Grassian V. H. Transmission FT-IR and Knudsen Cell Study of the Heterogeneous Reactivity of Gaseous Nitrogen Dioxide on Mineral Oxide Particles, *Journal of Physical Chemistry A*, 103, 6184-6190, 1999.

Van Cauwenberghe K. A., Van Vaeck L. et Pitts J. N. Jr Physical and chemical transformations of organic pollutants during sampling. *Forensic Environmental Applications*, 1499-1507, 1984.

Vasconcellos P. C., Zacarias D., Pires M. A. F., Pool C. S. et Carvalho L. R. F. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of Sao Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment*, 37, 3009-3018, 2003.

Wang G., Niu S., Liu C. et Wang L. Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM 10 and PM 2.5 aerosols in Nanjing, China. *Atmospheric Environment*, 36, 1941-1950, 2002.

Weldon D. et Ogilby P. R. Time resolved absorption spectrum of singlet oxygen in solution. *Journal of American Chemical Society*, 120, 12978-12979, 1998.

Zielinska B., Arey J., Atkinson R., Ramdahl T., Winer A. M. et Pitts J. N. Jr. Reaction of dinitrogen pentoxide with fluoranthene. *Journal of American Chemical Society*, 108, 4126-4132, 1986.

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODES

II. 1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Pour réaliser cette étude sur la réactivité atmosphérique des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules, treize composés ont été choisis parmi les HAP tri-aromatiques à hexa-aromatiques. Cette large sélection de molécules permet à la fois de représenter la diversité des HAP présents sur les particules atmosphériques et de tester l'influence de la structure de la molécule sur sa réactivité. En effet, pour chaque masse moléculaire, au moins deux isomères ont été retenus, sauf pour le coronène (MM = 300 g.mol⁻¹) et le dibenzo[a,l]pyrène (MM = 302 g.mol⁻¹). Les treize composés sont présentés dans le **Tableau II. 1**, ainsi que leur masse moléculaire, leur pureté et leur fournisseur. Leurs formules développées, ainsi que la nomenclature de la numérotation des carbones de ces molécules, sont présentées en annexe 1.

HAP (abréviation)	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Pureté (%)	Fournisseur
Phénanthrène (Phe)	178	99	Sigma-Aldrich
Anthracène (An)	178	98	Labosi
Fluoranthène (Fluo)	202	99	Sigma-Aldrich
Pyrène (Pyr)	202	<99	Fluka
Benzo[a]anthracène (BaA)	228	99	Sigma-Aldrich
Chrysène (Chrys)	228	<99	Fluka
Benzo[k]fluoranthène (BkF)	252	98	Sigma-Aldrich
Benzo[e]pyrène (BeP)	252	99	Sigma-Aldrich
Benzo[a]pyrène (BaP)	252	97	Sigma-Aldrich
Indéno[1,2,3,cd]pyrène (IP)	276	99	Promochem
Benzo[ghi]pérylène (BghiP)	276	<99	fourni par Dr. Lamotte
Coronène (Cor)	300	<95	fourni par Dr. Lamotte
Dibenzo[a,l]pyrène (DalP)	302	<95	fourni par Dr. Lamotte

Tableau II. 1 Liste des HAP choisis pour cette étude.

II. 2. Les particules solides

II. 2. 1. Choix de particules modèles

Face à la grande diversité des particules naturelles, et au caractère hétérogène marqué d'un lot de particules provenant d'un même prélèvement, concilier les critères de représentativité et de répétabilité, indispensables à une étude rationnelle rend le choix des particules étudiées particulièrement délicat. C'est pourquoi, des particules modèles, simples et bien caractérisées, ont été sélectionnées pour une première approche de la réactivité gaz/solide des HAP avec les oxydants atmosphériques. Le graphite et la silice ont été retenus pour représenter respectivement des particules naturelles carbonées et minérales. Ces choix sont présentés et discutés ci-dessous.

a. Particules de graphite

Le graphite a été choisi comme modèle de particules carbonées pour deux raisons principales. Premièrement, la fraction de carbone graphitique peut contribuer jusqu'à hauteur de 50 % de la fraction de carbone total contenue dans des particules de suie ou des particules diesel, selon les conditions d'émission (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986, Lary et al., 1999, Mutt et al., 2003 et Nguyen et al., 2004). De plus, le graphite a déjà été utilisé comme modèle de particules carbonées dans des études expérimentales (Sze et al., 2001, Köllensperger et al., 1998 et Estève 2002) et théoriques (Hanai et al., 2004), ce qui permet de comparer et discuter les résultats de cette étude avec ceux rapportés dans d'autres travaux.

Les particules de graphite utilisées dans cette étude ont été fournies par Aldrich (graphite synthetic powder, Aldrich, Saint-Quentin-Fallavier, France). D'après les données du fournisseur, le diamètre de ces particules est calibré entre 1 et 2 μm . Cette taille de particules correspond à la limite supérieure des particules atmosphériques carbonées, dont la taille varie en général entre 10 nm pour les particules ultra-fines typiquement émises lors de la combustion de fuel et quelques μm pour les plus grosses particules résultant d'une aggrégation (Murr et Bang, 2003, Friedlander, 2000). La surface spécifique du graphite a été mesurée par la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) basée sur l'adsorption d'azote et sa valeur est de $13,2 \pm 0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette valeur est plutôt faible par rapport aux particules carbonées réelles. En effet, la surface spécifique des particules diesel peut dépasser la centaine de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Kittelson, 1998).

b. Particules de silice

Comme le graphite pour les particules carbonées, la silice a déjà été utilisée comme modèle pour les particules atmosphériques inorganiques (Underwood et al., 2001, Wu et al., 1984, Murray et al., 1987, Alebic-Juretic et al., 1990). En effet, l'élément silicium (tout comme l'aluminium et le calcium) est très présent dans les particules minérales, notamment sous forme d'oxydes (Sobanska et al., 2003, Murr et al., 2003, Carrico et al., 2003). La silice a été retenue plutôt que l'alumine car le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans les particules minérales d'origine continentale varie généralement entre 2,5 et 3,5 (Putaud et al., 2004). Comme détaillé plus haut dans l'exposé bibliographique (I. 2. 3. a.), les particules minérales sont émises dans l'atmosphère principalement lors de processus mécaniques (vent, gel/dégel...). Elles possèdent donc des diamètres relativement grands, de l'ordre du micron à la centaine de microns (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986, Afeti et al., 2003).

Trois types de silice ont été sélectionnés pour cette étude avec des diamètres et des tailles de pores différents. Ces particules ont été fournies par Interchim (IT70-5, IT200-5 et IT70-40, Interchim, Montluçon, France). Les diamètres des particules choisies sont de 5 et 40 μm , ce qui correspond bien aux diamètres des particules minérales atmosphériques. Par contre, les surfaces spécifiques moyennes de ces particules de silice (de 200 et 500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) sont très supérieures aux valeurs généralement mesurées pour des particules minérales naturelles. Par exemple, Underwood et al. (2001) rapportent des valeurs de surfaces spécifiques de 3.1 et 11.0 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour des particules de sable du Sahara et de poussières du désert de Gobi respectivement. Les propriétés granulométriques des particules de silice utilisées dans cette étude sont résumées dans le **Tableau II. 2**.

Référence	Particule	Diamètre moyen	Taille moyenne des pores	Surface spécifique
IT70-5	silice	5 μm	70 Å	500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
IT200-5	silice	5 μm	200 Å	200 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
IT70-40	silice	40 μm	70 Å	500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$

Tableau II. 2 Récapitulatif des particules de silice choisies pour cette étude et leurs caractéristiques granulométriques.

Ces particules de silice ont aussi été sélectionnées pour leur forme régulière et sphérique. La **Figure II. 1**, obtenue par microscopie optique, montre l'allure régulière et calibrée des particules de silice IT70-5 (diamètre 5 μm et taille de pores 70 \AA).

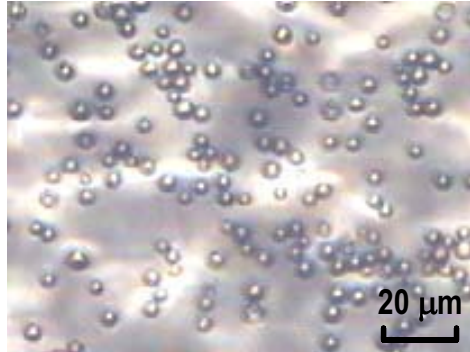


Figure II. 1 Image des particules de silice IT70-5 obtenue par microscopie optique.

La **Figure II. 2** présente trois images réalisées en microscopie à force atomique (AFM) pour détailler l'état de surface de ces particules (Figure II. 2.). Ces images ont été effectuées en collaboration avec Colette Belin (LPCM). Elles ont été réalisées en mode non-contact, à pression atmosphérique, dans une pièce climatisée à 295 K, avec un microscope Thermo Microscopes Autoprobe CP Research (Park Scientific Instruments, Sunnyvale, CA, USA), un scanner de 100 μm , une pointe Nanosensors (NCL AFM, Wetzlar-Blankenfeld, Germany).

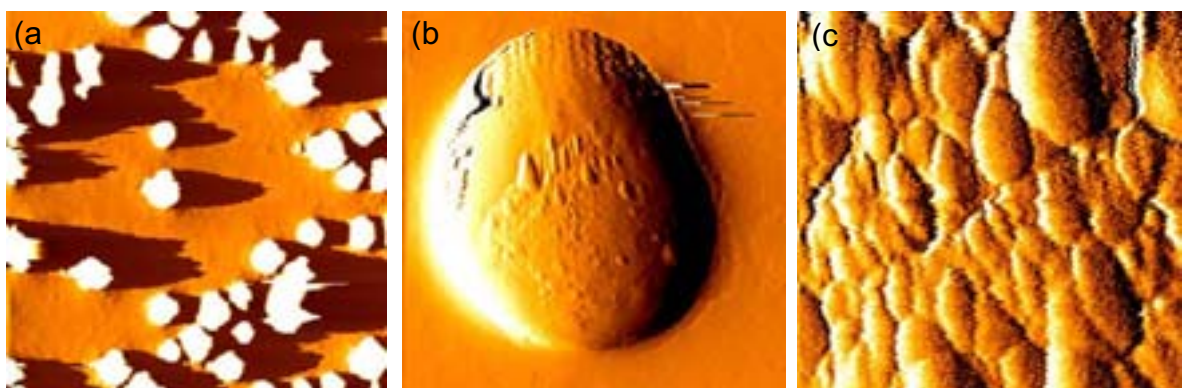


Figure II. 2 Images topographiques AFM de particules de silice IT70-5 (mode non-contact, scanner de 100 μm). Les dimensions des images sont (a)70 μm , (b)6 μm , (c)0,750 μm .

L'hydrophilie est un point crucial dans la caractérisation des particules de silice. La quantité d'eau présente sur les particules de silice, à température ambiante et pression atmosphérique, a été déterminée par gravimétrie. La masse des particules est mesurée avant et après chauffage à 450 °C pendant 5 heures. La perte de masse observée est d'environ 5 % de la masse totale des particules, ce qui correspond à la fraction massique d'eau adsorbée sur les particules. De plus, des mesures ont été réalisées par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse, en collaboration avec Bernard Desbat (LPCM). Ces mesures ont permis d'affiner la caractérisation de l'eau et des silanols (SiOH) présents sur les particules de silice. Les spectres obtenus ont été réalisés avec un spectromètre Nicolet 870 FT-IR (Thermo Electron Corporation, Courtaboeuf, France). Les données ont été acquises et traitées par l'algorithme de Kubelka-Munk, avec un logiciel spécifique (Omnic, Thermo Electron Corporation, Courtaboeuf, France). Les spectres présentés sur la **Figure II. 3** ont été effectués à partir d'un mélange de silice IT5-70 et de bromure de potassium (KBr, 99+%, qualité pour spectroscopie infra-rouge, Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France). Le bromure de potassium est préalablement calciné à 450 °C pendant 48 heures et conservé ensuite à l'étuve à 120 °C.

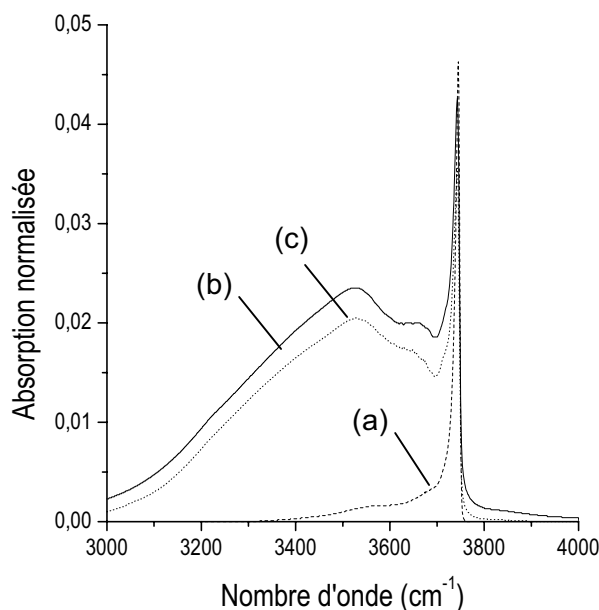


Figure II. 3 Spectres FT-IR en réflexion diffuse des particules de silice IT70-5, corrigés par l'algorithme de Kubelka-Munk : (a) particules de silice déshydratées et KBr déshydraté; (b) particules de silice non-déshydratées et KBr déshydraté; (c) particules de silice non-déshydratées et enrobées de HAP et KBr déshydraté. La soustraction de la ligne de base a été effectuée avec du KBr déshydraté seul.

Ces résultats montrent que différents types de silanols sont présents sur les particules (**Tableau II. 3**). Lorsque les particules sont analysées immédiatement après déshydratation, la seule bande présente correspond à la vibration $\nu(\text{OH})$ des silanols isolés et non liés avec H_2O . Lorsque les particules sont analysées telles qu'elles sont utilisées dans les expériences de réactivité, les groupements silanols présents sont plus nombreux et plus variés. Ils peuvent être isolés, vicinaux, géminaux, liés entre eux ou liés à des molécules d'eau adsorbées sur la surface. Il fut observé au cours de ces mesures que la silice se réhydrate, à température ambiante, dans l'heure suivant son exposition à l'air.

	Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution de la bande
Silice déshydratée	3747	$\nu(\text{OH})$ de SiOH isolés et non liés avec H_2O
Silice non déshydratée	3400	$\nu(\text{OH})$ de H_2O libres
	$\sim 3660 \pm 5$	$\nu(\text{OH})$ de H_2O liées à la surface
	$\sim 3520 \pm 200$	$\nu(\text{OH})$ de SiOH vicinaux en interaction
	3745	$\nu(\text{OH})$ de SiOH isolés ou géminaux libres

Tableau II. 3 Récapitulatif des bandes observées lors de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse des particules de silice IT70-5.

II. 2. 2. Préparation des particules modèles

a. Nettoyage des particules

Avant toute utilisation, les particules de graphite et de silice sont préalablement nettoyées par 3 extractions successives aux ultrasons dans le dichlorométhane (Ultra analysed JT Baker, Atlantic Labo, Eysines, France). Les particules sont ensuite laissées sous hotte pendant plusieurs heures afin de permettre au solvant de s'évaporer complètement.

Finalement, afin de vérifier la bonne efficacité de cette étape, les particules sont analysées (description du protocole dans le paragraphe II. 5.). Aucun des 13 HAP étudiés n'est alors détecté sur les particules nettoyées de silice ou graphite.

b. Enrobage des particules

Les 13 HAP sont adsorbés, en mélange, sur les particules par dépôt liquide-solide. La solution d'enrobage est préparée en dissolvant les cristaux des composés dans du dichlorométhane. Les masses des cristaux sont mesurées pour chaque composé à l'aide d'une micro-balance (Mettler ME 30, Mettler Toledo, Viroflay, France). Les particules, également en quantité connue, sont ensuite introduites dans cette solution. Le solvant est alors évaporé avec un évaporateur rotatif, à pression atmosphérique et à environ 35 °C, puis sous hotte, à l'abri de la lumière pendant 12 heures. Les concentrations en HAP particulières testées sont d'environ 500 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, pour chaque HAP et pour toutes les particules utilisées. Ces concentrations sont supérieures d'environ un facteur 10 aux concentrations en HAP particulières mesurées sur des particules diesel, et supérieures d'environ un facteur 100 aux concentrations en HAP particulières sur les poussières urbaines. Le niveau des concentrations particulières utilisées dans cette étude résulte d'un compromis nécessaire entre la sensibilité de la mesure, c'est à dire la pertinence des informations obtenues par rapport aux incertitudes sur la mesure et la quantité de particules introduites dans le réacteur, cette quantité étant limitée pour permettre une exposition suffisante de toutes les particules à l'oxydant. Par ailleurs, les particules de silice IT70-5 ont aussi été enrobées à des concentrations en HAP de l'ordre de 5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour tester l'effet de la concentration sur la réactivité.

Les taux théoriques de recouvrement surfacique des particules par les HAP (**Tableau II. 4**) ont été calculés par une approche simple, basée sur les hypothèses suivantes : aucun agrégat n'est formé pendant l'enrobage, les HAP sont déposés horizontalement sur la surface, les uns à côté des autres, la totalité de la surface est disponible pour l'adsorption des HAP et la totalité des HAP introduits au départ est adsorbée sur la surface des particules. Dans ces conditions, le taux de recouvrement surfacique du graphite dépasse légèrement la monocouche, compte-tenu des hypothèses posées précédemment. Par contre, pour tous les types de particules de silice, le taux de recouvrement surfacique est inférieur à 10 % d'une mono-couche. Cette estimation repose toutefois sur un calcul grossier qui permet de comparer les taux de recouvrement des différentes particules étudiées, sans fournir de valeur exacte de ce taux.

Le **Tableau II. 4** présente également la terminologie utilisée dans la suite de ce chapitre pour les différents types de particules enrobées.

Particule	Diamètre (μm)	Taille des pores (Å)	Niveau de la concentration totale en HAP ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Taux de recouvrement (%)	Nom utilisé
graphite	1-2		13×500	> 100	G500
silice	5	70	13×500	~ 10	S5-70-500
silice	5	70	13×5	~ 0.1	S5-70-5
silice	5	200	13×500	~ 4	S5-200-500
silice	40	70	13×500	~ 10	S40-70-500

Tableau II. 4. Récapitulatif des concentrations en HAP particulières obtenues après enrobage et de la terminologie utilisée pour les différentes types de particules.

Les particules de silice S5-70-500 seront considérées comme les particules de silice de référence de cette étude. En effet, les autres types de silice ont été sélectionnés et préparés de telle sorte que seul un paramètre diffère par rapport aux particules S5-70-500 : la taille des pores pour S5-200-500, le diamètre des particules pour S40-70-500 et la concentration en HAP particulière pour S5-70-5.

c. Caractérisation chimique des particules

Après enrobage, les concentrations en HAP particulières ont été mesurées selon le protocole analytique décrit plus loin dans l'exposé (voir II. 5.). Les valeurs des concentrations particulières mesurées et nominales, c'est à dire calculées, sont présentées et comparées, sous forme d'un graphe, sur la **Figure II. 4** dans le cas du phénanthrène seulement, car ces valeurs sont similaires pour tous les HAP. Le rendement d'enrobage est supérieur à 90 % pour tous les types de particules, excepté pour les particules S5-70-500. Pour ces particules, le rendement d'enrobage n'est que de 70 % environ. Cette diminution du rendement d'enrobage n'est pas due à des pertes par volatilisation du phénanthrène, car les

rendements obtenus sont équivalents pour les 13 composés enrobés. Par contre, cette efficacité d'enrobage plus faible pourrait s'expliquer par des pertes par adsorption aux parois, dues à la présence de micro-rayures sur la verrerie (ballon) utilisée.

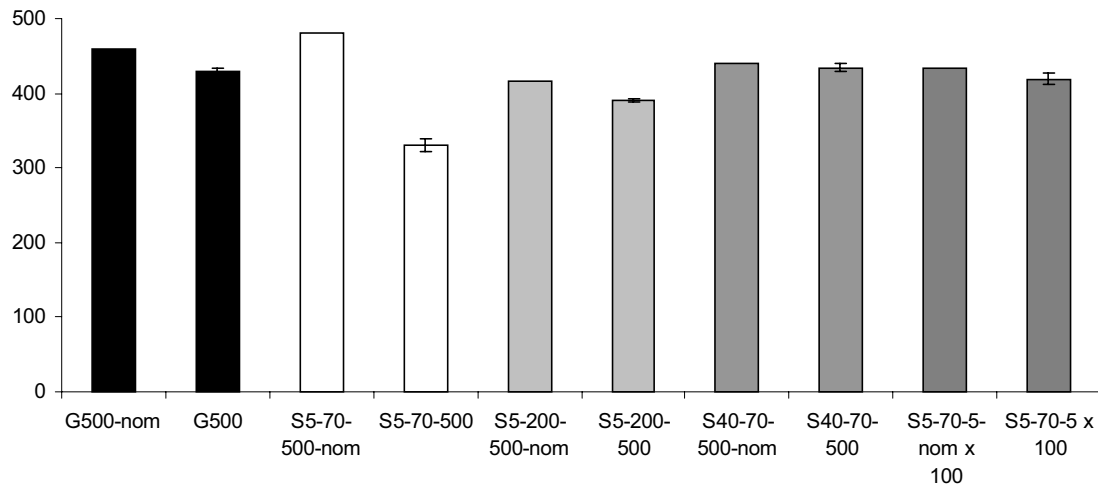


Figure II. 4 Comparaison des concentrations nominales (notées « nom ») avec les concentrations mesurées après enrobage pour le phénanthrène, et pour les 5 types de particules utilisées. Les concentrations en phénanthrène sur les particules S5-70-5 ont été multipliées par 100 afin d'être présentées sur le même graphique.

La procédure d'enrobage n'est donc pas totalement répétable, et son efficacité peut être influencée par la qualité de la surface de la verrerie utilisée. Cependant, l'enrobage reste efficace (> 70%), et ne dépend pas de la nature des particules sur lesquelles les HAP sont déposés.

d. Conservation des particules

La photodégradation des HAP particulaires étant largement connue (voir I. 4. 2.), et spécialement dans le cas de particules de silice, toutes les particules ont été conservées à température ambiante dans des flacons ambrés et à l'abri de la lumière.

II. 3. Réaction des HAP particulaires avec NO₂

II. 3. 1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour étudier les réactions des HAP adsorbés sur les particules de silice S5-70-500 a été développé par Estève (2002) au cours de sa thèse. Le schéma de l'appareillage est présenté sur la **Figure II. 5**.

Initialement conçu pour des études cinétiques de dégradation des COV par le radical OH (Ley, 1995), ce dispositif a été spécialement modifié pour l'étude de l'oxydation des HAP en phase hétérogène. Il se compose d'un tube principal en quartz de 40 cm de long et 24 mm de diamètre interne, servant de chambre réactionnelle ou réacteur, dans lequel sont placés les HAP-particulaires, déposés sur un filtre. Un second tube en quartz de 50 cm de long et 10 mm de diamètre interne, l'injecteur mobile, coulisse à l'intérieur du réacteur. Les espèces oxydantes (NO₂ dans cette étude) sont introduites par cet injecteur, entraînées par un gaz vecteur (l'hélium) dans la chambre réactionnelle. Le déplacement de l'injecteur est effectué à l'aide d'un chariot linéaire d'une course de 50 cm actionné manuellement. Il est mesuré sur un réglelet situé parallèlement à l'injecteur. Ce système permet de placer l'extrémité de l'injecteur (et donc l'arrivée des oxydants) à l'endroit désiré, ainsi que de démonter facilement le réacteur à l'issue des expériences d'oxydation (injecteur entièrement reculé) afin de récupérer les HAP-particulaires oxydés.

Afin de réduire la perte des espèces oxydantes très réactives par recombinaison hétérogène sur la surface interne de l'injecteur, celle-ci a été recouverte d'un film de cire halogénée (Halocarbon Product Corp., chlorotrifluoroéthylène, Halocarbon wax série 1500). Cette cire, initialement d'aspect solide, est placée à l'extrémité de l'injecteur puis chauffée afin de la rendre liquide et de pouvoir la répartir de façon la plus homogène possible. En refroidissant, la cire prend l'aspect d'un film solide homogène et régulier, légèrement opaque sur la paroi interne de l'injecteur.

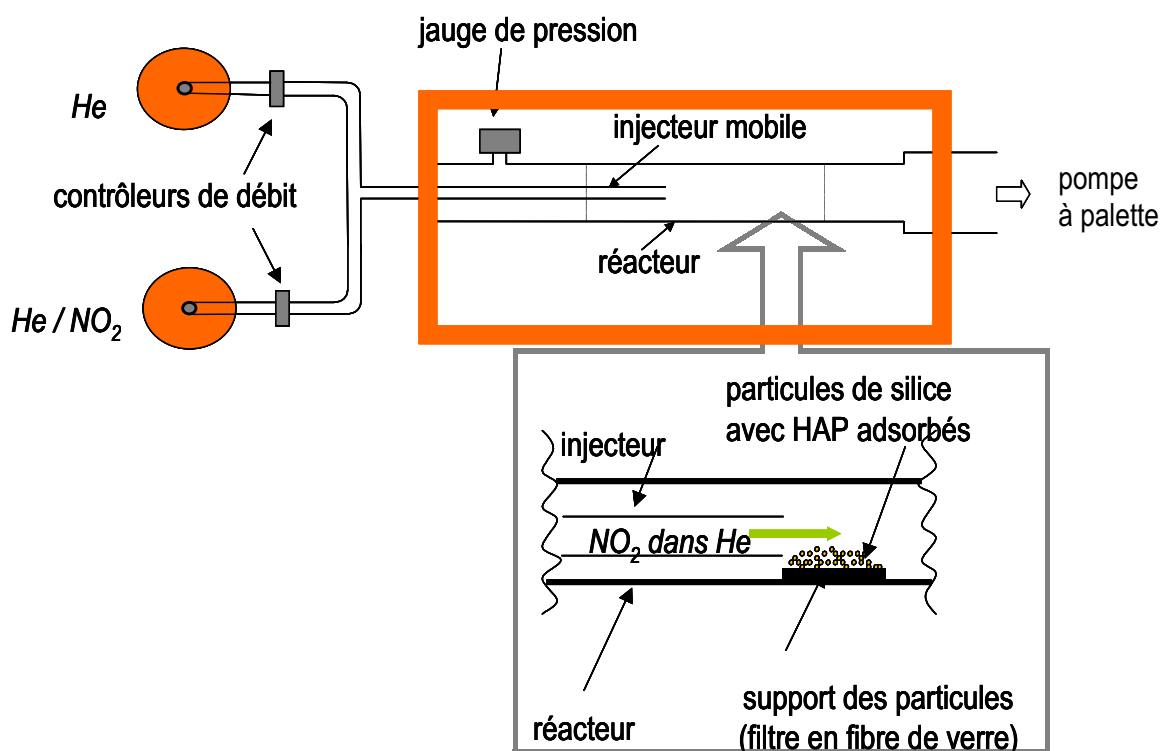


Figure II. 5 Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les réactions des HAP particulaires avec NO_2 .

II. 3. 2. Procédure expérimentale

a. Préparation de l'échantillon

Pour l'exposition des HAP particulaires à NO_2 , des quantités précises de particules enrobées de HAP (entre 5 et 10 mg), sont déposés sur un filtre en fibre de verre (QF/F 47 mm de diamètre, Whatman, VWR, Fontenay-sous-Bois, France) à l'aide d'un tamis (45 mm de diamètre, 100 μm , Sigma-Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France). Les filtres utilisés pour ces expériences sont nettoyés préalablement par 3 extractions successives aux ultrasons dans le dichlorométhane, puis calcinés à 450 °C pendant 5 heures. Les particules de silice sont pesées avant la réaction sur une balance calibrée préalablement (TR-64, Denver Instrument Company, Fisher Scientific Labosi, Elancourt, France). Les particules, déposées sur le filtre sont introduites dans le réacteur. Le réacteur est ensuite fixé sur le reste du montage pour procéder à l'exposition des particules au flux gazeux de NO_2 .

b. Conditions expérimentales de la réaction

Une fois le réacteur fixé, l'injecteur est déplacé en position avancée, c'est à dire l'extrémité de l'injecteur est placée au-delà des particules. Le dioxyde d'azote (5 % NO₂ dans l'hélium 99.995 % pureté, Alphagaz, Air liquide, Floirac, France), dilué dans l'hélium (He, 99.9999 % pureté, Messer, Asnières, France) à la concentration désirée, est alors introduit dans le réacteur par l'intermédiaire de l'injecteur. Les flux de NO₂ et d'He sont régulés et mesurés par deux contrôleurs de débit massiques FC 260 et FC 2900 (Tylan, Mykrolis, Moirans, France). Trois concentrations en NO₂ ont été utilisées lors de ces mesures : $1,5 \times 10^{12}$, 10×10^{12} and 100×10^{12} molécules.cm⁻³. La pression dans le réacteur est contrôlée par une pompe primaire deux étages (T 2060, Alcatel, Annecy, France) et est maintenue à une valeur de $1,8 \pm 0,2$ Torr. La pression est mesurée par une jauge capacitive (Barocel 600, 0-10 Torr, Edwards, Gennevilliers, France). Le flux total de gaz pendant la réaction est d'environ 1 L.min⁻¹. L'écoulement au sein du réacteur est de type visqueux laminaire. La concentration d'une espèce oxydante est donc homogène et constante en tout point du milieu réactionnel, compte-tenu de l'approximation de l'écoulement piston (Estève, 2002). La réaction a lieu entre le moment où l'injecteur est reculé derrière le filtre pour que les particules soient exposées au flux oxydant et le moment où l'injecteur est avancé à nouveau. Le temps d'exposition des particules à NO₂ est mesuré à l'aide d'un chronomètre, et varie typiquement entre 2 et 15 minutes. Un tissu noir est tendu autour du réacteur pendant cet intervalle de temps pour que la réaction ait lieu à l'obscurité. Les réactions ont été réalisées à température ambiante, soit 293 ± 3 K. L'humidité relative dans le laboratoire a varié entre 30 et 35 %, selon les jours.

c. Après la réaction

A la fin de la réaction, le filtre et les particules sont alors récupérés et pesés. La précision de la balance utilisée est de $\pm 0,1$ mg, ce qui correspond à environ 2 % de la masse de particules dans un échantillon. L'éventuelle perte de masse due à la perte de particules par entraînement dans le flux gazeux, est généralement inférieure ou égale à la précision de la balance. Les HAP sont ensuite extraits au cours des 20 minutes suivant la réaction. Le protocole analytique pour mesurer les concentrations en HAP particuliers est décrit plus loin dans l'exposé (II. 5.).

II. 3. 3. Conditions de pseudo-premier ordre

La pression partielle de NO_2 dans le réacteur, avant d'atteindre l'échantillon, est égale à la valeur fixée par le réglage des débits gazeux, car les pertes aux parois de l'injecteur sont considérées comme négligeables.

Au contact de l'échantillon, NO_2 peut être perdu par réaction avec les surfaces (particules de silice, filtre) ou par réaction avec l'eau présente sur les particules. Goodman et al. (1999) ont exposé de la silice déshydratée à 663 mTorr de NO_2 pur et ont observé la formation d'oxide (nitrate) coordonné à la surface en très faible quantité. Underwood et al. (1999) ont observé que cette formation était favorisée dans le cas de particules d' Al_2O_3 et de TiO_2 . Ils ont également montré que la perte de NO_2 sur la silice déshydratée était beaucoup plus faible que la perte de NO_2 par réaction avec l'eau adsorbée à la surface de la silice. Goodman et al. (1999) ont pu mettre en évidence que NO_2 , en réagissant avec l'eau adsorbée sur des particules de silice et de suies, est converti en HONO gazeux (précurseur de radicaux OH en présence de lumière) et HNO_3 adsorbé. Cependant, ils ne sont pas parvenus à déterminer de coefficient d'accommodation pour NO_2 sur une surface de silice non-déshydratée. Grassian (2002) a étudié la même réaction avec des concentrations en NO_2 variant de 10^{15} à 10^{17} molécules. cm^{-3} et une proportion d'eau sur les particules de l'ordre de 10 % d'une mono-couche. Elle rapporte que les bandes caractéristiques de l'acide nitrique (HNO_3) ne sont pas présentes pour les mesures réalisées à des concentrations en NO_2 de 10^{15} molécules. cm^{-3} . Dans le cadre de l'étude présentée dans cet exposé, les concentrations en NO_2 varient de $1,5 \times 10^{12}$ à 10^{14} molécules. cm^{-3} et le taux d'eau adsorbée sur les particules de silice est inférieur à 10 % d'une monocouche. Les réactions de NO_2 avec l'eau adsorbée sur la silice sont donc négligeables dans nos conditions expérimentales.

Les réactions secondaires possibles de NO_2 avec les produits d'oxydation formés au cours de la réaction sont aussi considérées comme négligeables, et cela a été vérifié a posteriori. En effet, les points expérimentaux obtenus par nos mesures sont simulés par des courbes exponentielles du premier ordre. Si NO_2 réagissait avec les nouveaux produits formés, la perte de NO_2 varierait au cours de l'exposition, puisque ceux-ci voient leur concentration augmenter avec le temps. Dans un tel cas, les points expérimentaux ne pourraient pas être simulés par une courbe exponentielle du premier ordre.

La perte la plus importante de NO_2 au contact de l'échantillon est donc due à la réaction de cet oxydant avec les HAP présents sur les particules. Dans les conditions expérimentales décrites précédemment, le temps de passage de NO_2 au-dessus de

l'échantillon est inférieur à la seconde, alors que le temps de vie d'un HAP le plus faible mesuré est supérieur à 500 s. NO_2 est donc renouvelé suffisamment rapidement pour considérer que sa concentration est constante sur toute la longueur de l'échantillon.

En conclusion, les pertes de NO_2 au niveau de l'échantillon sont négligeables et la concentration à laquelle les HAP adsorbés sur les particules de silice sont exposés est constante. Les réactions ont donc lieu dans des conditions de pseudo-premier ordre et la concentration en NO_2 est égale à la valeur fixée à l'aide des contrôleurs de débit.

Les résultats des mesures réalisées pour les réactions des HAP particulières avec NO_2 sont présentés et discutés dans le chapitre III, article n°2.

II. 4. Réaction des HAP particulières avec l'ozone

II. 4. 1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour étudier les réactions des HAP particulières avec l'ozone a été construit et développé au cours de ce travail. Le schéma de l'appareillage est présenté sur la **Figure II. 6**.

Dans ce dispositif, l'ozone est créée en amont du réacteur, dans une cellule de photolyse (tube de quartz de 60 cm de long et de 24mm de diamètre), par exposition d'un mélange gazeux composé de dioxygène (O_2 , 99.995+ % pureté, Messer, Asnières, France) et de diazote (N_2 , 99.9990+ % pureté, Linde Gas sa, Bassens, France) à l'irradiation lumineuse d'une lampe à vapeur de mercure basse pression (NIQ 120/80, Hereaus SAS, Villebon Courtaboeuf, France). En effet, l'absorption d'énergie lumineuse à 185 nm par les molécules d' O_2 provoque la dissociation de ces molécules. L'ozone est alors formée par réaction d'un radical O avec une molécule d'oxygène. Cette voie de formation d'ozone a été retenue car elle évite la formation d'oxydes d'azote, contrairement aux méthodes de production d'ozone par décharge électrique. Les débits d' O_2 et de N_2 sont réglés et mesurés par deux contrôleurs de débit massiques (FC 2900 et FC 260, Tylan, Mykrolis, Moirans, France).

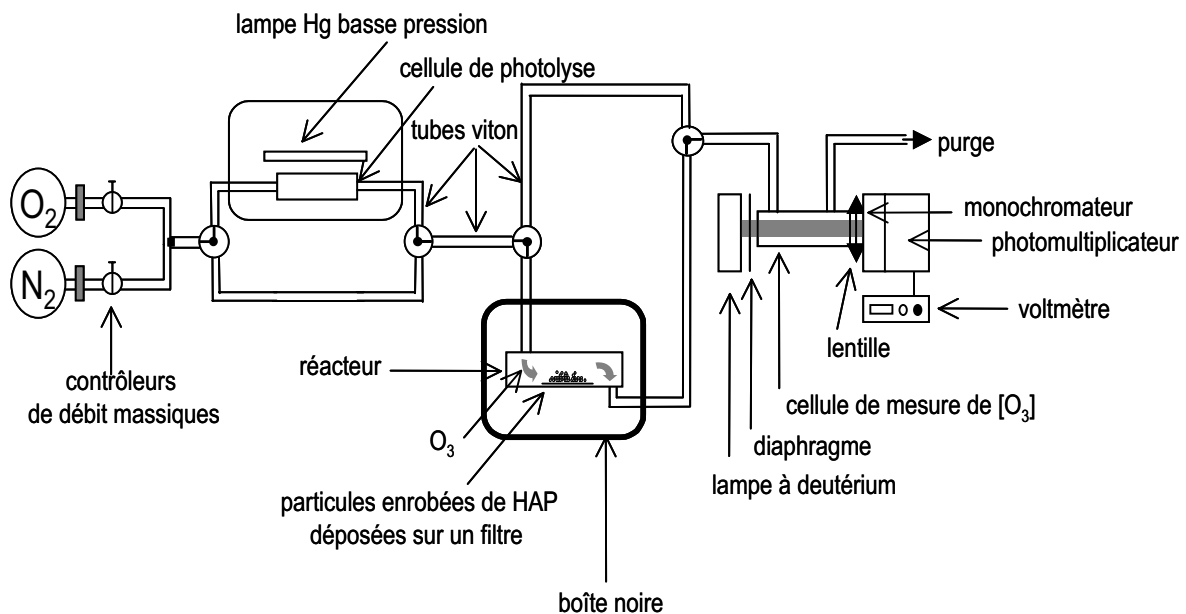


Figure II. 6 Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les réactions des HAP particulières avec l'ozone.

Le réacteur est un tube en pyrex de 10 cm de long et de diamètre interne 24 mm, avec deux extrémités dévissables afin d'introduire facilement le filtre et les particules pour la réaction. L'entrée et la sortie des gaz sont placées de part et d'autre du tube, de façon à garantir une bonne circulation des gaz dans la cellule, parallèlement au filtre. De plus, le réacteur est placé dans une boîte opaque afin de protéger les particules de la lumière pendant l'exposition à l'ozone.

Après passage dans le réacteur, le mélange gazeux $O_2/O_3/N_2$ est introduit dans une cellule de mesure (de longueur 41,5 cm) où la concentration en ozone est mesurée en ligne par absorption à la longueur d'onde 254 nm, émise par une lampe à deutérium (L7296, Hamamatsu Photonics sarl, Massy, France). Le monochromateur (Jobin Yvon, France) a été régulièrement calibré à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure basse pression. Selon la proportion d' O_2 dans le mélange gazeux, le flux gazeux total, la distance entre la cellule de photolyse et la lampe UV, la concentration d'ozone obtenue dans ce montage peut varier sur une gamme de $3 \pm 1,5 \times 10^{13}$ à $5,0 \pm 0,1 \times 10^{15}$ molécules.cm⁻³ environ.

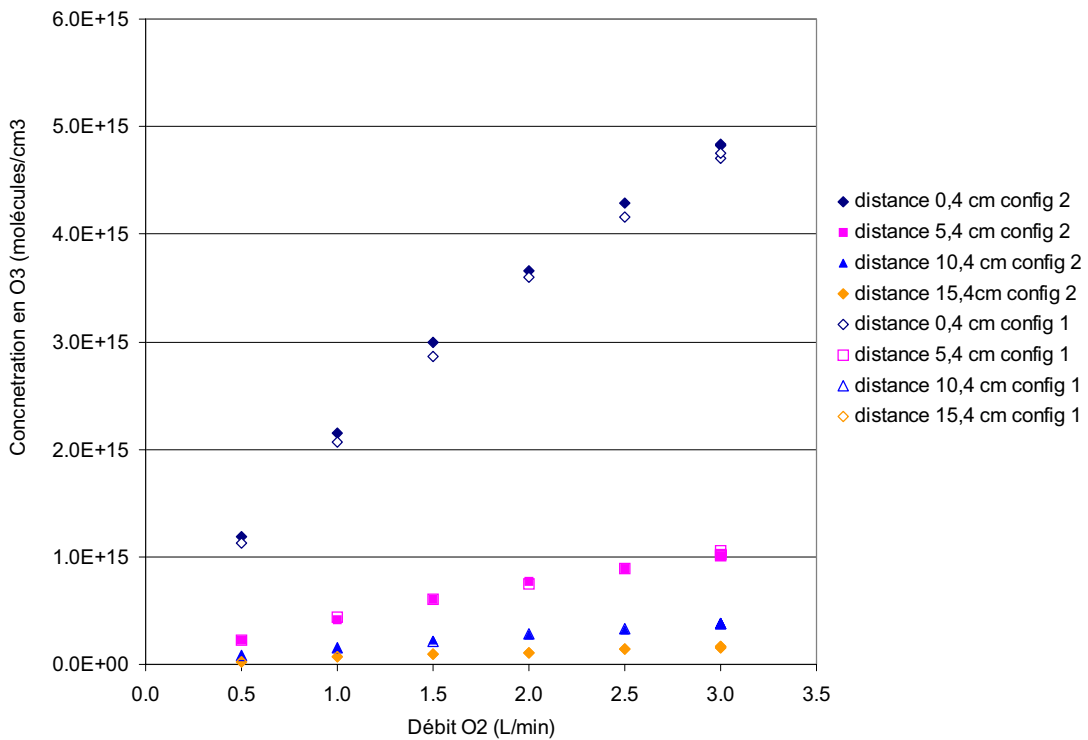


Figure II. 7 Concentration d' O_3 (en molécules.cm⁻³) en fonction du débit d' O_2 (en L.min⁻¹) et de la distance entre la cellule de photolyse et la lampe UV, pour deux configurations du montage. Le débit total ($O_2 + N_2$) est maintenu constant (3 L.min⁻¹) et le réacteur est vide pendant ces mesures.

Configuration 1 : l'ozone circule dans le réacteur puis dans la cellule de mesure.

Configuration 2 : l'ozone circule dans la cellule de mesure puis dans la cellule de réaction.

La concentration d'ozone produite a été mesurée en amont et en aval du réacteur, avec le réacteur vide (*Figure II. 7*) et contenant des particules déposées sur un filtre. Les valeurs de des concentrations en ozone mesurées sont confondues, aux incertitudes près, pour les deux configurations testées (*Figure II. 7*). Ainsi, il a été vérifié que la perte d'ozone lors du passage du mélange gazeux dans le réacteur est négligeable par rapport aux incertitudes sur la mesure de la concentration en ozone. La concentration en ozone peut donc être suivie en ligne pendant la réaction par analyse du flux gazeux, à la sortie du réacteur.

II. 4. 2. Procédure expérimentale

a. Préparation de l'échantillon

La procédure de préparation de l'échantillon pour la réaction des HAP particulaires avec O_3 est en tout point similaire à la procédure suivie pour la réaction des HAP particulaires avec NO_2 . Des quantités variant de 5 à 10 mg de particules enrobées de HAP sont déposées sur un filtre en fibre de verre (QF/F 47 mm de diamètre, Whatman, VWR, Fontenay-sous-Bois, France) à l'aide d'un tamis (45 mm de diamètre, 100 μm , Sigma-Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France). Les filtres utilisés pour ces expériences ont été préalablement nettoyés par 3 extractions successives aux ultrasons dans le dichlorométhane, puis calcinés à 450 °C pendant 5 heures. Les particules sont pesées sur une balance préalablement calibrée (TR-64, Denver Instrument Company, Fisher Scientific Labosi, Elancourt, France).

b. Conditions expérimentales de la réaction

Avant l'introduction des particules dans le réacteur, le flux de $O_2/O_3/N_2$ circule dans le montage (sauf dans la cellule de réaction qui est court-circuitée), afin de stabiliser et de mesurer la concentration en ozone générée dans la cellule de photolyse. Les particules, déposées sur un filtre en fibre de verre, sont ensuite placées dans le réacteur. Le flux gazeux est alors introduit dans la cellule de réaction par l'ouverture progressive d'une vanne pointeau, permettant ainsi de minimiser les pertes de particules par entraînement. Les réactions sont effectuées à l'obscurité complète, à pression atmosphérique et température ambiante (295 ± 3 K). Le flux gazeux total est de 3 $L \cdot min^{-1}$, quelle que soit la concentration en ozone. Le temps d'exposition des particules à l'ozone est contrôlé à l'aide d'un

chronomètre. A la fin de la réaction, l'arrivée d'ozone dans le réacteur est stoppée, et immédiatement après, le flux de O_2/N_2 , dévié de la cellule de photolyse, est introduit directement dans la cellule de réaction, pendant environ une minute. Cette opération permet de purger le réacteur et d'éliminer l'ozone encore présente près de l'échantillon. Le signal de référence est de nouveau détecté en sortie du réacteur, après une dizaine de secondes, indiquant que la concentration en ozone dans le réacteur est nulle. Le flux gazeux est ensuite complètement arrêté et le réacteur est ouvert pour que les particules soient récupérées. L'humidité relative dans le laboratoire a varié, selon les jours, entre 35 et 80 %.

c. Après la réaction

De même que pour les réactions avec NO_2 , les particules déposées sur le filtre sont pesées après la réaction. Les HAP sont ensuite extraits au cours des 20 minutes suivant la réaction. Le protocole analytique pour mesurer les concentrations en HAP particulaires est décrit plus loin dans ce chapitre (voir II.5.).

II. 4. 3. Conditions de pseudo-premier ordre

Les conditions de pseudo-premier ordre pendant la réaction sont vérifiées puisque la concentration d'ozone est mesurée en ligne et est constante au cours du temps, aux incertitudes de mesure près.

De plus, et ceci a été vérifié a posteriori, dans les conditions d'écoulement utilisées, le temps de résidence de l'ozone dans la cellule de réaction est d'environ 1 s, alors que dans le cas de la constante de pseudo-premier ordre la plus élevée parmi toutes les mesures effectuées, le temps de vie d'un HAP est de 100 s. L'ozone dans la cellule de réaction est donc renouvelée suffisamment rapidement pour considérer que sa concentration est constante au cours de la réaction.

Les résultats des mesures réalisées pour les réactions des HAP particulaires avec O_3 sont présentés et discutés dans le chapitre III, article n°3.

II. 5. Analyse des HAP particulières

II. 5. 1. Quantification

Le dosage des HAP particulières est basé sur une double quantification. La détermination des concentrations en HAP particulières est effectuée à l'aide d'étalons internes, introduits en début de protocole, et les étalons internes sont eux-mêmes quantifiés par des étalons dits "seringues", introduits en fin de protocole. Ainsi, il est possible de calculer des rendements ou taux de recouvrement des étalons internes pour vérifier qu'il n'y a pas de perte des étalons internes et pas conséquent des analytes (HAP à doser) au cours du protocole analytique.

HAP	Etalons internes	Etalons seringues
Phénanthrène	Phenanthrène-d10	Pyrène-d10
Anthracène		
Fluoranthène		
Pyrène		
Fluoranthène	Fluoranthène-d10	Benzo[b]fluoranthène-d12
Benzo[a]anthracène	Chrysène-d12	
Chrysène		
Benzo[k]fluoranthène	Benzo[e]pyrène-d12	
Benzo[e]pyrène		
Benzo[a]pyrène	Benzo[a]pyrène-d12	
Indéno[1,2,3,cd]pyrène	Benzo[ghi]pérylène-d12	
Benzo[ghi]pérylène		
Dibenzo[a,l]pyrène	Coronène-d12	Tétratriacontane
Coronène		

Tableau II. 5 Liste des HAP étudiés avec les étalons internes et seringues, utilisés dans cette étude, pour leur quantification.

Tous les étalons utilisés dans cette étude sont présentés dans le **Tableau II. 5**. Le phénanthrène perdeutééré, le benzo[b]fluoranthène perdeutééré, le benzo[e]pyrène perdeutééré, le benzo[a]pyrène perdeutééré, le benzo[ghi]pérylène perdeutééré et le coronène perdeutééré ont été fournis par Cambridge Isotope Laboratories (LGC Promochem, Molsheim, France). Par contre, le fluoranthène perdeutééré, le pyrène perdeutééré et le chrysène perdeutééré ont été fournis par MSD Isotopes (LGC Promochem, Molsheim, France). La pureté isotopique de ces étalons est de 98 % atome D, sauf pour le coronène perdeutééré pour lequel la pureté est de 97 % atome D. Le tétratriacontane (98%, Sigma-Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France) a été utilisé comme étalon seringue pour le coronène perdeutééré car il n'y avait pas d'étalon perdeutééré disponible de masse moléculaire équivalente.

Les solutions étalons internes et seringues sont préparées en dissolvant des cristaux des composés choisis dans une quantité connue d'iso-octane (2,2,4-triméthyl pentane, HPLC grade, Scharlau, Atlantic Labo, Eysines, France). Les masses des cristaux sont déterminées à l'aide d'une microbalance.

II. 5. 2. Méthodes d'extraction

a. Extraction micro-ondes

L'énergie micro-ondes a été utilisée à des fins d'extraction pour la première fois dans les années 80 (Lane et al., 1986). Il existe actuellement différents types d'extracteurs micro-ondes. Certains fonctionnent à l'aide d'une cavité monomode (excitation d'un mode de résonance) alors que d'autres utilisent une cavité multimode (excitation de plusieurs modes de résonance), l'extraction pouvant avoir lieu sous pression (bombes fermées) ou à pression atmosphérique (Letellier et Budzinski, 1999). L'extraction assistée par micro-ondes focalisées, utilisée dans cette étude, est basée sur l'utilisation d'ondes électro-magnétiques émises par un magnétron à 2450 MHz. Ces ondes sont ensuite focalisées le long d'un guide d'onde afin de créer un champ électromagnétique homogène pour l'extraction. Les extractions sont alors effectuées dans des matras ouverts, à pression atmosphérique. Les interactions des molécules de solvant et de la matrice avec le champ électromagnétique provoque un mouvement moléculaire par migration d'ions et par rotation de dipôles. Ces deux effets ont pour cause respectivement un grand nombre de collisions et une agitation moléculaire importante (Letellier et Budzinski, 1999, Demesmay et Olle, 1993, Dupeyron et al., 1997, Letellier, 1998). La combinaison de ces deux processus produit une augmentation rapide de la température. De plus, il a été prouvé que l'énergie micro-ondes ne peut pas induire de modification de la structure moléculaire. Contrairement au chauffage

conventionnel par conduction/convection, utilisé par exemple lors des extractions au Soxhlet, le chauffage par micro-ondes permet un chauffage rapide et simultané de l'échantillon dans son ensemble (du moins les molécules possédant une constante diélectrique suffisante) à des températures élevées. L'énergie micro-ondes absorbée dépend fortement de la nature du solvant et de la matrice à extraire (Kaufmann et Christen, 2002). Un schéma de l'extracteur assisté par micro-ondes focalisées utilisé dans cette étude (Microdigest 301, Prolabo, Fontenay-sous-Bois, France) est présenté sur la **Figure II. 8**.

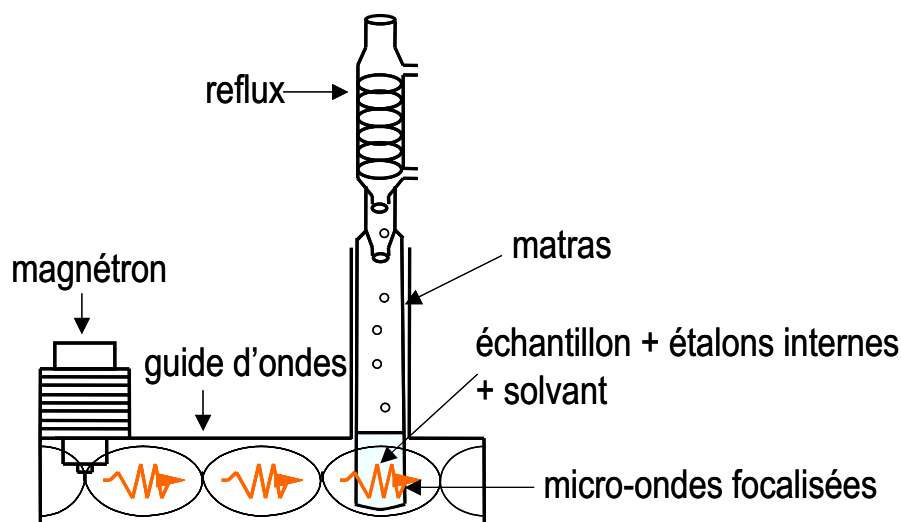


Figure II. 8 Schéma de l'extracteur assisté par micro-ondes focalisées utilisé dans ce travail.

Lors d'une extraction assistée par micro-ondes focalisées, les particules et le filtre, préalablement pesés, sont introduits dans un matrasTM avec les étalons internes et extraits dans 25 mL de dichlorométhane à une puissance de 30 W, pendant 10 minutes. Ce protocole d'extraction des HAP, entièrement validé pour différentes matrices naturelles par Letellier (Letellier, 1998), a été utilisé dans cette étude pour toutes les expériences de mesures cinétiques des réactions des HAP particulaires avec NO₂ et O₃.

b. Extraction par fluide pressurisé

L'extraction par fluide pressurisé permet de réaliser une extraction rapide à haute température (de 20 à 200 °C) et à haute pression (de la pression atmosphérique à 20 MPa). Les conditions de haute température et de haute pression améliorent considérablement la cinétique d'extraction car les transferts de matière se trouvent augmentés et provoquent la

rupture des équilibres d'adsorption. L'élévation de température entraîne l'augmentation de la capacité du solvant à solubiliser les analytes, et l'augmentation de sa diffusivité ce qui élève la vitesse d'extraction. L'élévation de température provoque aussi une diminution de la viscosité du solvant et de sa tension de surface, ce qui permet une meilleure pénétration de la matrice et favorise la rupture des interactions entre la matrice et les composés-cibles, telles que les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène et les interactions dipôle-dipôle. Le rôle de la pression est de maintenir le solvant à l'état liquide et de forcer le solvant dans les pores de la matrice pour augmenter les contacts avec les analytes et faciliter l'extraction (Richter et al., 1996, Ramos et al., 2002).

Les extractions par fluide pressurisé menées dans cette étude ont été effectuées à l'aide d'un appareil ASE[®] 200 (Dionex SA, Voisins le Bretonneux, France), dont le schéma est présenté sur la **Figure II. 9**. La procédure d'extraction se décompose en plusieurs étapes. Lors de la première étape, la cellule d'extraction, contenant la matrice à extraire (et les étalons internes), est chargée dans le four où elle est chauffée à la température désirée. Ensuite, le solvant est pompé dans la cellule et chauffé jusqu'à ce que la pression atteigne la valeur souhaitée. Pour éviter toute surpression, une vanne statique s'ouvre et se referme automatiquement si la pression dépasse la valeur de consigne et le solvant est alors collecté dans le flacon de récupération. L'étape suivante est l'extraction statique, pendant laquelle la température et la pression sont maintenues constantes, pendant un temps donné et programmé. Les cycles d'extraction peuvent être renouvelés avec du solvant propre plusieurs fois, selon la méthode sélectionnée. A la fin de l'extraction, la cellule est purgée par passage de solvant propre à travers tout le système, puis par passage d'azote sous pression pour que la totalité du solvant soit bien transférée dans le flacon de récupération. Les flacons de récupération utilisés pour ce travail sont des flacons en verre ambré (49781, Dionex SA, Voisins le Bretonneux, France) afin d'éviter toute photodégradation des composés après extraction. De plus, un rinçage additionnel du système est effectué entre chaque échantillon, pour éliminer toute possibilité de contamination croisée, bien qu'il ait été montré par le constructeur que les contaminations croisées étaient négligeables, même sans rinçage entre deux échantillons (Dionex Technical Note 207).

Avant chaque extraction, les différentes parties de la cellule sont nettoyées selon les recommandations du fournisseur (ASE[®] 200, manuel de l'opérateur). Les cellules sont ensuite remontées complètement, un filtre de cellulose y est placé et elles sont remplies de perles de verre afin d'être extraites sans matrice (100 °C, 100 bars, un cycle d'extraction statique de 8 minutes, dichlorométhane) pour un nettoyage final.

Le protocole analytique recommandé par l'Agence de la Protection de l'Environnement des Etats-Unis d'Amérique pour l'analyse des polluants organiques persistants (US EPA method 3545A, 1994) et utilisant l'extraction par fluide pressurisé a été approuvé par de nombreux travaux (Flotron et al., 2003, Saim et al. 1997, Kim et al., 2003, Richter et al., 1996, Shantz et al., 1997, Lundstedt et al., 2000). Toutefois, plusieurs études rapportent dans la littérature que les conditions optimales d'extraction dépendent fortement de la matrice et du niveau de concentration en HAP (Hubert et al., 2000). Une large gamme de température, pression, solvant, et autres paramètres d'extraction, différents de ceux préconisées par le protocole de l'US EPA, sont aussi recommandés dans la littérature (Miège et al., 2003, Berset et al., 1999, Hawthorne et al., 2002, Morales-Muños, 2002, Ong et al., 2003, Hubert et al., 2000, Wenzel et al., 1998, Godoi et al., 2003, Richter, 2000, Tirri-Baldassarri et al., 2003, Ramos et al., 2000, Björklund et al., 2000) selon les échantillons traités.

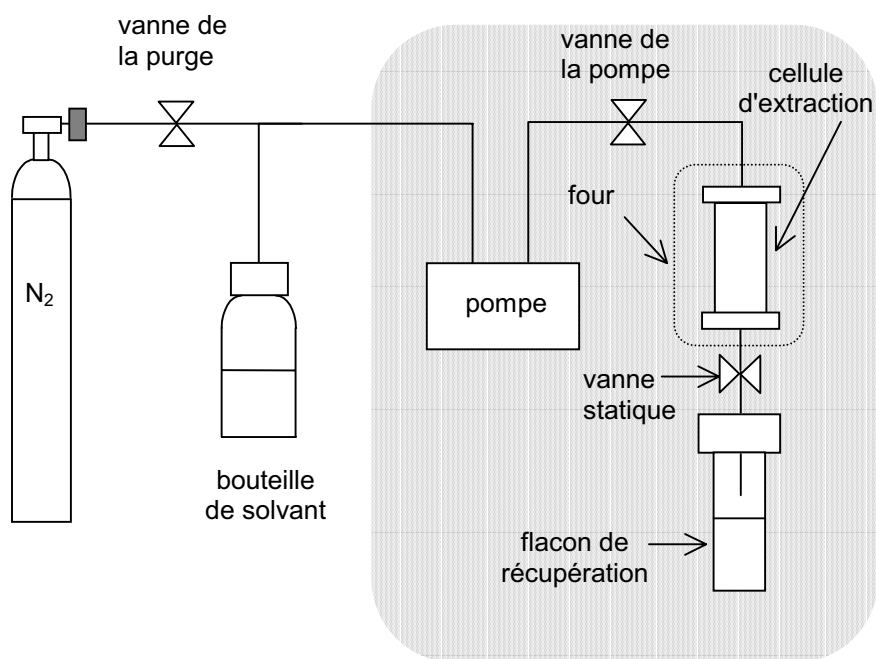


Figure II. 9 Schéma de l'extracteur par fluide pressurisé utilisé dans cette étude.

Ainsi, dans cette étude, l'extraction par fluide pressurisé a été utilisée dans cette étude pour optimiser l'extraction des HAP particulaires (voir Chapitre III, article n°1). Pour cela, des tests ont été effectués pour optimiser les paramètres d'extraction par fluide pressurisé pour l'analyse des HAP adsorbés sur les particules modèles (silice et graphite) et naturelles (poussières urbaines, SRM 1649a, NIST, Gaithersburg, MD, USA et particules diesel, SRM 2975, NIST, Gaithersburg, MD, USA). Température et pression ont été testées

pour des valeurs variant de 100 à 185 °C et 100 à 160 bars respectivement. Le dichlorométhane et le toluène (HPLC Grade, Scharlau, Atlantic Labo, Eysines, France) ont été les deux solvants d'extraction testés. Les paramètres optimisés d'extraction des HAP adsorbés sur des particules de silice et de graphite sont reportées en annexe 2. Par ailleurs, l'extraction par fluide pressurisé a également été utilisée pour l'analyse des produits formés au cours des réactions du phénanthrène et de l'antracène particulières avec l'ozone.

Pour chaque échantillon extrait par extraction par fluide pressurisé, la procédure suivante a été appliquée. Un filtre en cellulose (1,923 cm diamètre, 049458, D28, Dionex SA, Voisins le Bretonneux, France) est placé au fond de la cellule d'extraction (11 ou 22 mL). Des perles de verre, de diamètre 2 cm (A556, Roth Sochiel Sarl, Lauterbourg, France) sont ensuite versées dans la cellule jusqu'au tiers de la hauteur. Les perles de verre ont été préalablement nettoyées par trois extractions successives aux ultrasons dans le dichlorométhane. Les particules à extraire sont pesées sur un filtre en fibre de verre, nettoyé comme décrit précédemment (voir II. 3. 2. a.) et le tout est introduit dans la cellule d'extraction. Le filtre en fibre de verre est plié afin d'être contenu entièrement dans la cellule. Des perles de verre sont de nouveau versées dans la cellule jusqu'à ras bord. L'extraction est alors programmée avec les paramètres désirés et toute une série d'échantillons peut ainsi être traitée automatiquement par l'appareil.

II. 5. 3. Protocole analytique

Les étalons internes en solution dans l'iso-octane sont introduits dans le matrasTM (pour l'extraction micro-ondes) ou dans la cellule en acier inoxydable (pour l'extraction par fluide pressurisé) au tout début du protocole analytique, avant l'extraction. La quantité exacte d'étalons internes ajoutée est mesurée par gravimétrie sur une balance (Mettler AT460 DeltaRange[®], Mettler Toledo, Viroflay, France), calibrée quotidiennement, et dont la précision est de 0.0001 g, ce qui correspond à environ 0,2 % de la masse totale d'étalons introduits.

Après extraction, l'extrait obtenu par extraction micro-ondes est filtré sur du coton de verre (VWR, Fontenay-sous-Bois, France). La laine de coton est préalablement nettoyée par 3 extractions successives aux ultrasons dans le dichlorométhane. La filtration de l'extrait obtenu par extraction par fluide pressurisé a lieu directement dans la cellule à travers le filtre de cellulose. Les filtres de cellulose sont nettoyés avant usage lors de l'extraction par fluide pressurisé, à blanc, de la cellule (II. 5. 2. b.).

Après filtration, l'extrait peut être stocké dans un congélateur à - 24 °C pendant 48 heures sans être détérioré. Il est ensuite reconcentré sous azote (N₂ 99.995+ % pureté, Linde Gas s.a., Bassens, France) à 35 °C environ pour le dichlorométhane et 65 °C pour le toluène. Seul l'extrait dans le dichlorométhane est alors repris dans l'iso-octane.

Avant l'injection pour l'analyse, les étalons seringues en solution dans l'iso-octane sont introduits dans les échantillons et la quantité ajoutée est mesurée par gravimétrie.

II. 5. 4. Dosage des HAP par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

L'analyse des échantillons est réalisée en deux étapes : la séparation et la détection. Les analytes sont séparés par chromatographie en phase gazeuse (HP model series 6890 Gas Chromatograph, Agilent Technologies, Massy, France) et détectés par spectrométrie de masse (HP model 5973 mass selective detector, Agilent Technologies, Massy, France). La colonne utilisée pour la séparation des composés est une colonne capillaire HP 5MS (5% phényle, 95% méthyle polysiloxane), de longueur 30 m, de diamètre interne 0,25 mm et d'épaisseur de film 0,25 µm (Agilent Technologies, Massy, France). Pour une analyse, un microlitre d'échantillon est injecté en mode injection pulsé (25 psi pendant 60s) "splitless" (sans fuite), le débit de la purge est de 60 mL.min⁻¹, le temps de purge est d'une minute. La température de l'injecteur est fixée à 270 °C. Pour chaque analyse, la température du four est maintenue à 90 °C pendant 2 minutes, puis programmée de 90 à 330 °C à une vitesse de 10 °C.min⁻¹, et finalement maintenue à 330 °C pendant les 5 dernières minutes. L'hélium (He 99.9999+ % pureté, Linde Gas S.A., Bassens, France) est utilisé comme gaz vecteur à débit constant de 1 mL.min⁻¹. La température de l'interface est tenue constante pendant l'analyse à 280 °C. L'ionisation des composés est effectuée par impact électronique à 70 eV. La température de la source est de 230 °C. Les ions sont ensuite séparés par un filtre quadripolaire en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). La détection est réalisée en mode sélection d'ions (selected ion monitoring) avec les paramètres suivants (dwell time = 50 ms, nombre de cycles par seconde = 1,09 et tension du multiplicateur d'électrons = 1300 ± 50 V). Les masses des ions moléculaires ont été sélectionnées pour la détection des HAP natifs et perdeutérés, car ces composés sont très peu fragmentés et l'ion moléculaire est majoritaire. L'ion butyl (C₄H₉) de rapport m/z 57 est choisi pour détecter le tétratriacontane car c'est un ion abondant dans le spectre de masse de ce composé.

II. 5. 5. Calcul des concentrations en HAP

La méthode de quantification par étalonnage interne fait intervenir les aires des pics chromatographiques (**Figure II. 10**). A chaque composé aromatique *i* est associé un pic chromatographique d'aire A_i . Celle-ci est alors comparée à l'aire du pic chromatographique de l'étalon interne A_e , introduit en quantité connue m_e , avec $m_e = C_e \times m$ (C_e étant la concentration de la solution étalon en μg d'étalon par g de solution et m la masse introduite en g de cette solution). La masse de composé *i* présent dans l'échantillon est alors donnée par la relation :

$$m_i = (K_i \times A_i \times m_e) / A_e \quad \text{où } K_i \text{ est le coefficient de réponse du composé } i \text{ relativement à son étalon interne } e.$$

Les coefficients de réponse K_i des HAP par rapport à leurs étalons internes et ceux des étalons internes par rapport aux étalons seringues correspondants sont calculés à partir d'une solution d'étalonnage. Cette solution d'étalonnage est préparée en mélangeant les solutions d'étalons des analytes avec les solutions d'étalons internes et d'étalons seringues. Les solutions d'étalons internes et d'étalons seringues utilisées dans la solution d'étalonnage sont les mêmes que celles avec lesquelles les échantillons analysés sont dopés, afin d'éliminer d'éventuelles erreurs de quantification introduites lors de la préparation de ces solutions. Les coefficients de réponse dépendent des conditions d'analyse (température ambiante, état de l'appareillage,..) et par conséquent fluctuent sensiblement d'une série d'analyse à une autre. La solution d'étalonnage est donc injectée avant et après chaque série d'analyses ainsi que tous les 10 échantillons environ, pour pouvoir actualiser les valeurs des coefficients de réponse en fonction de l'avancement de l'analyse, et augmenter la justesse de la quantification.

La solution d'étalonnage permet aussi de vérifier et de suivre l'état du système d'analyse et les injections des échantillons ne sont réalisées que lorsque les conditions de séparation et de détection requises sont réunies.

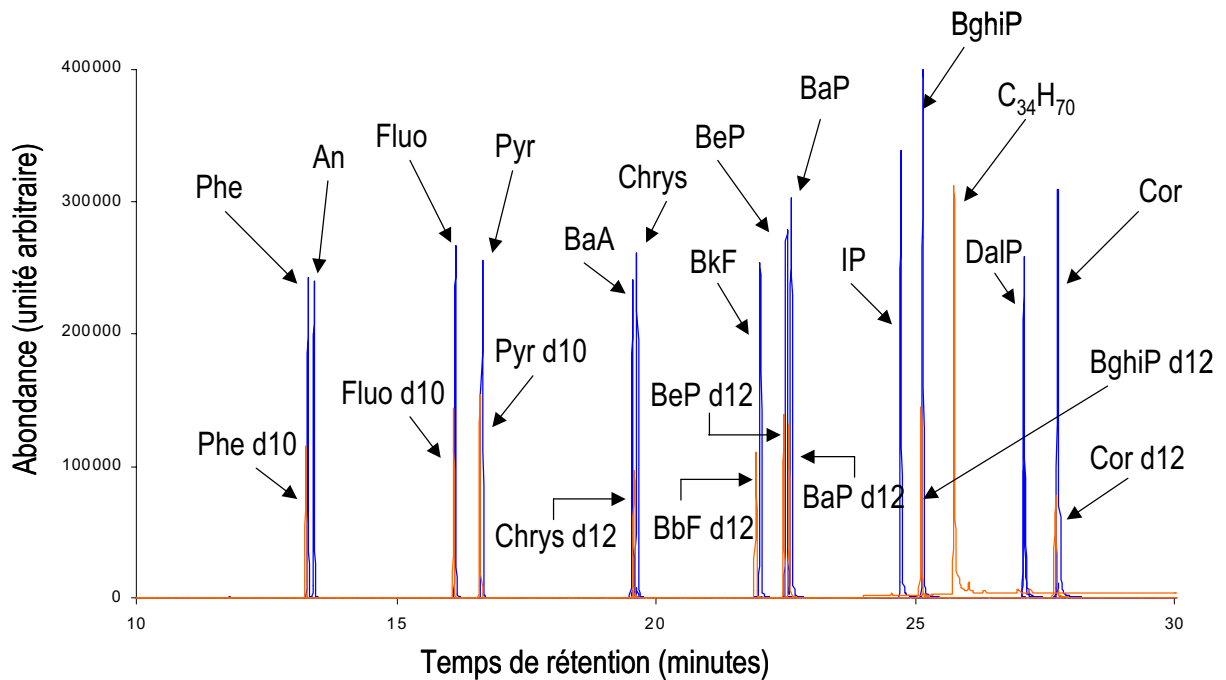


Figure II. 10 Chromatogramme obtenu pour l'analyse de particules de silice (S5-70-500) avant réaction (détection par spectrométrie de masse en mode sélection d'ions).

II. 5. 6. Validation du protocole analytique

Dans cette étude, les rendements ou taux de recouvrement des étalons internes après analyse des particules de silice et de graphite, enrobées de HAP, sont proches de 100 %. Ceci prouve qu'il n'y a pas de pertes d'étalons internes (HAP perdeutérés) au cours du protocole analytique et donc, à priori, pas de pertes des analytes (HAP natifs) non plus. Toutefois, Lundstedt et al. (2000) ont observé que les méthodes d'extraction validées avec des échantillons fraîchement dopés en analytes peuvent être moins efficaces pour des échantillons plus vieux. Le vieillissement d'un échantillon implique une évolution au cours du temps des interactions entre les analytes et la matrice. Ainsi, même les étalons internes, dont les pertes par adsorption sur la matrice solide sont sensées être représentatives des pertes des analytes sur cette même matrice, peuvent ne pas représenter correctement les composés-cibles adsorbés depuis plus longtemps. L'utilisation d'un matériau de référence ayant des propriétés physico-chimiques proches de celles de l'échantillon à analyser, est donc nécessaire pour achever la validation du protocole analytique.

Les protocoles analytiques utilisés dans cette étude ont été entièrement validés par analyse de deux matériaux de référence, certifiées pour les concentrations en HAP. Ces deux matériaux sont des poussières urbaines (SRM 1649a, NIST, Gaithersburg, MD, USA) et des particules diesel (SRM 2975, NIST, Gaithersburg, MD, USA). Ces particules ont été conservées à température ambiante, à l'obscurité et dans des flacons ambrés, comme recommandé par le fournisseur. Ces échantillons, bien que beaucoup plus complexes, ont été choisis car ce sont les matériaux de référence disponibles commercialement, les plus proches physico-chimiquement des particules de silice et de graphite enrobées de HAP.

Les particules urbaines (SRM 1649a) ont été prélevées dans l'état de Washington DC, sur une période de 12 mois, entre 1976 et 1977, elles représentent un échantillon typique de particules émises en zone urbaine, intégré sur une année (May et Trahey, 2001). Ces particules forment un mélange complexe et hétérogène, composé d'une proportion non négligeable d'aérosol minéral. Les particules diesel du SRM 2975 ont été prélevées avec un système de filtre à particules sur un chariot élévateur (May et Trahey, 2001). La fraction extractible de ces particules urbaines et diesel certifiées est respectivement de $4,6 \pm 0,4$ % et $2,7 \pm 0,2$ %, d'après les certificats d'analyse fournis avec les échantillons.

En tant que matrices naturelles, les matériaux de référence SRM 1649a et 2975 contiennent de nombreux composés organiques autres que les HAP, tels que des macromolécules, des pigments et des lipides. Ces composés pouvant interférer avec les analytes lors de l'analyse chromatographique, les extraits de ces deux matrices subissent deux étapes de purification. Ces deux étapes ne sont pas nécessaires pour l'analyse des HAP adsorbés sur les particules modèles. Une première purification sur micro-colonne d'alumine (oxyde d'aluminium 150 basique (type T), Merck, VWR, Fontenay-sous-Bois, France) permet de retenir les composés polaires, les macro-molécules et autres pigments. Pour ce faire, l'extrait déposé en tête de colonne est élué avec 15 mL de dichlorométhane. La seconde étape de purification se fait sur micro-colonne de silice (gel de silice 60, 0,063-0,200 mm, Merck, VWR, Fontenay-sous-Bois, France) et permet de fractionner les alcanes de la fraction aromatique. Les alcanes, indésirables dans cette étude, sont élués avec 2 mL de pentane, puis les composés aromatiques sont élués avec 15 mL d'un mélange pentane/dichlorométhane 65/35 (v/v), puis avec 2 mL de dichlorométhane. Finalement, l'extrait est reconcentré et repris dans 100 μ L d'iso-octane pour être analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, dans les conditions décrites dans le paragraphe II. 5. 4.

Conformément au travail de Letellier (1998), la quantification des HAP dans ces deux matrices, avec le protocole décrit précédemment basé sur une extraction assistée par micro-ondes focalisées (**Tableau II. 6**) est en bon accord avec les valeurs certifiées par le NIST (National Institute of Standards and Technology, USA). L'analyse de ces deux matériaux de référence avec le même protocole mais basé sur une extraction par fluide pressurisé est aussi en bon accord avec la certification pour les HAP particulières (**Tableau II. 6**), ce protocole permettant même d'améliorer les rendements en étalons internes après optimisation des paramètres d'extraction (voir Chapitre III, article n°1).

HAP	SRM 1649a Valeurs certifiées	SRM 1649a CH ₂ Cl ₂ fMAE ^a	SRM 1649a Toluène PFE ^b	SRM 2975 Valeurs certifiées	SRM 2975 CH ₂ Cl ₂ fMAE ^a	SRM 2975 Toluène PFE ^b
Phe	4,14 ± 0,37	3,1 ± 0,3	5,5 ± 2,4	17,0 ± 2,8	14,1 ± 0,1	15,9 ± 2,5
An *	0,432 ± 0,082	0,35 ± 0,03	1,0 ± 0,4	0,038 ± 0,008	0,001 ± 0,005	0,1 ± 0,4
Fluo	6,45 ± 0,18	5,6 ± 0,4	6,4 ± 0,4	26,6 ± 5,1	23,8 ± 0,2	25,1 ± 0,6
Pyr	5,29 ± 0,25	4,6 ± 0,4	5,4 ± 0,3	0,90 ± 0,24	0,62 ± 0,02	0,8 ± 0,2
BaA	2,208 ± 0,073	2,2 ± 0,2	2,6 ± 0,1	0,317 ± 0,066	0,188 ± 0,004	0,43 ± 0,02
Chrys+Tri	4,406 ± 0,114	3,8 ± 0,2	4,4 ± 0,2	9,78 ± 0,36	9,3 ± 0,2	10,2 ± 0,5
BbF+BjF+BkF	9,863 ± 1,071	8,8 ± 0,6	10,5 ± 1,0	12,998 ± 3,786	11,5 ± 0,2	14,9 ± 0,3
BeP	3,09 ± 0,19	2,8 ± 0,2	3,09 ± 0,04	1,11 ± 0,10	1,02 ± 0,01	1,3 ± 0,1
BaP	2,509 ± 0,087	2,2 ± 0,2	2,3 ± 0,1	0,0522 ± 0,0053	0,039 ± 0,005	0,13 ± 0,01
IP *	3,18 ± 0,72	3,5 ± 0,2	3,9 ± 0,1	1,4 ± 0,2	0,82 ± 0,01	1,16 ± 0,03
BghiP	4,01 ± 0,91	3,4 ± 0,2	3,9 ± 0,1	0,498 ± 0,044	0,30 ± 0,02	0,49 ± 0,03
Cor *		3,5 ± 0,2	4,7 ± 0,1	1,1 ± 0,2	2,6 ± 0,2	2,9 ± 0,3
DalP		1,3 ± 0,1	1,6 ± 0,3		0,6 ± 0,1	0,9 ± 0,5

Tableau II. 6 Concentrations mesurées pour l'analyse des matériaux de référence.

^a fMAE = extraction assistée par micro-ondes focalisées (CH₂Cl₂, 30 W, 10 minutes)

^b PFE = extraction par fluide pressurisé (toluène, 130 °C, 130 bars, 2 cycles statiques de 8 minutes, 60 % en volume de renouvellement du solvant)

* Concentrations données comme valeurs de référence par le NIST, mais non certifiées.

II. 6. Analyse des données cinétiques

II. 6. 1. Constantes de vitesse de pseudo-premier ordre

Selon les particules, deux types de profils de décroissance ont été obtenus pour les réactions des HAP particulières avec NO₂ et O₃. Dans le premier cas, la dégradation de la totalité des HAP présents sur les particules a été observée après un certain temps d'exposition à l'oxydant, prouvant que la réaction avec les HAP particulières est totale. Dans le second cas, la dégradation des HAP est partielle et atteint un "plateau", c'est à dire que la concentration en HAP demeure constante, quelle que soit l'augmentation du temps d'exposition des particules enrobées à l'oxydant gazeux, montrant que tous les HAP ne sont pas disponibles pour la réaction avec NO₂ ou O₃.

Dans le premier cas, les points expérimentaux sont simulés par une courbe exponentielle du premier ordre, d'équation (E1). Dans le second cas, les points expérimentaux ont été simulés par une courbe, d'équation (E2), résultant de la somme d'une constante ([HAP]_{plateau}) et d'une exponentielle du premier ordre. Dans (E2), la valeur du plateau, [HAP]_{plateau}, représente la concentration en HAP non disponibles pour la réaction avec l'oxydant. La valeur du facteur pré-exponentiel, qui représente ici la concentration en HAP disponibles pour réagir avec l'oxydant au cours de l'exposition, correspond donc à la différence entre le plateau et la concentration initiale en HAP adsorbés à la surface des particules. Ainsi, les décroissances des concentrations en HAP ont pu être décrites, par des exponentielles du premier ordre, que les HAP soient totalement (E1), ou en partie seulement (E2), disponibles pour la réaction.

$$[\text{HAP}](t) = [\text{HAP}]_0 \times \exp(-k' \times t) \quad (\text{E1})$$

$$[\text{HAP}](t) = [\text{HAP}]_{\text{plateau}} + ([\text{HAP}]_0 - [\text{HAP}]_{\text{plateau}}) \times \exp(-k' \times t) \quad (\text{E2})$$

Dans tous les cas, les courbes de simulation des points expérimentaux ont été obtenues par des régressions non-linéaires des moindres carrés et les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre (k') ont été déduites directement des équations données par la simulation des points expérimentaux.

II. 6. 2. Elémentarité de la réaction et traitement des données

Dans les conditions de pseudo-premier ordre, l'élémentarité de la réaction entre un HAP et un oxydant (NO_2 ou O_3) est vérifiée si la courbe expérimentale de la décroissance de la concentration des HAP en fonction du temps d'exposition à l'oxydant est simulée par une exponentielle de premier ordre (voir I. 4. 1.).

Pour confirmer l'élémentarité des réactions étudiées, certaines mesures cinétiques ont été effectuées à 3 concentrations en oxydants pour les mêmes particules. Les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre, obtenues pour chacune de ces 3 concentrations, varient, en effet, proportionnellement à la concentration en oxydant, dans la gamme de concentration testée.

Dans les conditions de pseudo-premier ordre, et pour des réactions élémentaires, les données expérimentales des trois courbes, obtenues à trois concentrations en oxydant différentes et pour une même réaction, peuvent être traitées mathématiquement de la façon suivante. D'abord, une concentration en oxydant est choisie arbitrairement comme « concentration de référence ». Les concentrations de référence, choisies dans cette étude parmi les trois concentrations testées pour un même type de particules, sont les concentrations intermédiaires. A chaque point expérimental, correspond une concentration en HAP particulières, notée ici $[\text{HAP}]$, et un temps d'exposition à l'oxydant. Pour chaque point expérimental, le temps réel d'exposition à l'oxydant est divisée par la concentration réelle en oxydant dans le réacteur, et multiplié par la concentration en oxydant de référence. De cette manière, à chaque point expérimental, on fait correspondre un nouveau temps d'exposition à l'oxydant. Ce nouveau temps d'exposition à l'oxydant est, en fait, le temps nécessaire pour mesurer la valeur $[\text{HAP}]$ du point expérimental, si les particules sont exposées à la concentration en oxydant de référence.

Ce calcul permet de placer tous les points expérimentaux, obtenus pour une même réaction, mais à différentes concentrations en oxydant, sur une seule courbe correspondant à la dégradation des HAP exposés à la concentration en oxydant de référence. Ainsi, une seule constante de vitesse de pseudo-premier ordre est mesurée par réaction, à partir d'une seule courbe et de tous les points expérimentaux. Par conséquent, l'incertitude de la valeur donnée par la simulation est sensiblement diminuée et la qualité de la mesure cinétique se trouve améliorée.

II. 6. 3. Constantes de vitesse de second ordre

Les constantes de vitesse de second ordre pour les réactions "hétérogènes" peuvent être obtenues en divisant les constantes de pseudo-premier ordre par la concentration en oxydant dans la phase gazeuse. Ces constantes, en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, sont alors homogènes aux constantes de second-ordre obtenues classiquement pour les réactions élémentaires en phase gazeuse et supposent un mécanisme de type Langmuir-Rideal entre une molécule en phase gazeuse (l'oxydant) et une molécule adsorbée (HAP).

Pöschl et al. (2001) ont utilisé une approche différente, basée sur l'idée que la réaction a lieu entre les molécules de HAP et d'oxydant à l'état adsorbé, selon un mécanisme similaire au mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood. Ces auteurs ont donc calculé une constante de réaction de surface de second ordre en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, en divisant la constante de pseudo-premier ordre par la concentration en site d'adsorption d'ozone sur la surface.

Comme les constantes de pseudo-premier ordre obtenues dans cette étude sont proportionnelles à la concentration en oxydant dans la phase gazeuse, dans la gamme de concentration testée, le mécanisme suggéré est plutôt celui d'une réaction élémentaire entre une molécule de HAP adsorbé et une molécule d'oxydant en phase gazeuse. Les constantes de vitesse de second ordre ont donc été calculées par rapport à la concentration en oxydant dans la phase gazeuse. Toutefois, d'autres expériences, notamment des mesures cinétiques à différentes températures, sont nécessaires pour conclure sur la nature du mécanisme entre les molécules d'oxydant et les HAP adsorbés sur les particules. Dans la littérature, d'autres études présentent également des constantes de vitesse de second ordre hétérogène calculées avec la concentration en oxydant dans la phase gazeuse (Kamens et al., 1988, Wu et al., 1984, Alebic-Juretic, 1990, Estève, 2002). Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood n'est cependant pas retenu comme modèle pour les réactions étudiées dans ce travail, car les produits de dégradation des HAP particuliers restent associés à la surface, et ne sont pas relargués en phase gazeuse comme le prédit ce modèle.

II. 6. 4. Détermination des incertitudes sur les constantes de vitesse

Les erreurs statistiques sur la mesure des HAP particuliers (masse des particules, masse des étalons internes, intégration des pics chromatographiques, dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) et sur le temps

d'exposition des particules à l'oxydant sont estimées par l'écart-type sur la constante de pseudo-premier ordre obtenue par régression non-linéaire des moindres carrés des points expérimentaux.

La désorption étant vérifiée comme négligeable, les erreurs systématiques sur les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre ont été négligées.

L'erreur sur la concentration en oxydant (NO_2 ou O_3) est finalement prise en compte pour évaluer l'incertitude sur les constantes de vitesse de second-ordre. Cette dernière est le plus souvent comprise entre 20 et 30 % pour les réactions étudiées avec ces deux oxydants.

II. 7. Analyse des produits de réaction des HAP particulaires avec O₃

Dans cette étude, les produits majoritaires de la réaction de l'ozone avec le phénanthrène et l'anthracène, adsorbés sur des particules solides, ont été identifiés, dans le cas de particules de silice et de graphite puis quantifiés, dans le cas des particules de silice.

Pour ce faire, des particules de silice (5 µm de diamètre et 70 Å de taille de pore) et des particules de graphite ont été enrobées, avec du phénanthrène ou de l'anthracène, séparément, à une concentration d'environ 500 µg.g⁻¹, c'est à dire du même ordre de grandeur que les concentrations particulaires utilisées pour les mesures cinétiques. La préparation, la caractérisation et la conservation de ces particules ont été effectuées conformément aux protocoles décrits dans les précédents paragraphes.

Les produits des réactions de ces deux composés avec l'ozone ont été étudiés en utilisant le même protocole de réaction que pour les mesures cinétiques. La concentration en ozone pendant les réactions était de 6×10^{13} molécules.cm⁻³.

II. 7. 1. Optimisation des conditions d'analyse pour l'identification des produits

a. Paramètres communs à tous les tests préliminaires

Plusieurs tests qualitatifs, réalisés sans ajout d'étalons de quantification dans les échantillons, ont été effectués afin de choisir les conditions d'extraction et d'analyse permettant l'identification du plus grand nombre de produits formés. Ces tests ont été effectués pour les produits de la réaction de l'ozone avec le phénanthrène adsorbé sur des particules de silice. Le solvant d'extraction utilisé pour ces tests était le dichlorométhane. Après filtration, les échantillons sont reconcentrés dans environ 200 µL de dichlorométhane. Les échantillons ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, en mode balayage d'ions. Ce mode balayage d'ions permet la détection de tous les ions d'une gamme définie de rapport masse/charge (ici, 50-500 uma), et donc de reconstituer les spectres de masse des composés analysés. La programmation de la température du four a été modifiée par rapport à celle utilisée pour l'analyse des HAP non oxydés. La montée en température est faite à une vitesse, plus faible, de 5 °C.min⁻¹, afin d'améliorer la séparation entre les composés analysés. Tous les autres paramètres d'analyse sont identiques à ceux utilisés pour l'analyse des HAP non oxydés.

b. Utilisation de mercapto-éthanol

Le mercapto-éthanol est un composé anti-oxydant, utilisé notamment dans le domaine de l'analyse des molécules peu stables telles que les vitamines, et les hormones (Gaillard et al., 1999). Dans notre étude, des tests comparatifs ont été réalisés avec et sans ajout de mercapto-éthanol (99 %, Acros Organics, Noisy-Le-Grand, France), afin de contrôler si des réactions "post-oxydation" avaient lieu dans les échantillons. Quelques pics chromatographiques sont apparus pour les échantillons "sans mercapto-éthanol", indiquant la formation de produits après réaction avec l'ozone (**Figures II. 11 a et b**). Les **Figure II. 11 a** et **Figure II. 11 b** montrent deux chromatogrammes : le chromatogramme en pointillé représente l'échantillon de particules de silice enrobées de phénanthrène, exposé à un flux gazeux O_2/N_2 (courbe notée O2), et le chromatogramme en pointillé représente l'échantillon exposé à un flux gazeux $O_3/O_2/N_2$ (courbe notée O3).

Le mercapto-éthanol pourrait de plus, potentiellement jouer le rôle de modificateur de polarité, et améliorer ainsi l'efficacité de l'extraction des produits d'oxydation.

Toutefois, le mercapto-éthanol ayant une viscosité relativement élevée, il convient d'optimiser la quantité introduite dans l'échantillon afin d'éviter des problèmes de grippage, voire de bouchage, de la seringue d'injection. Pour éviter tout problème, 40 μ L de mercapto-éthanol, dilué au centième (en volume) dans le dichlorométhane, sont introduits dans l'échantillon, avant l'étape d'extraction.

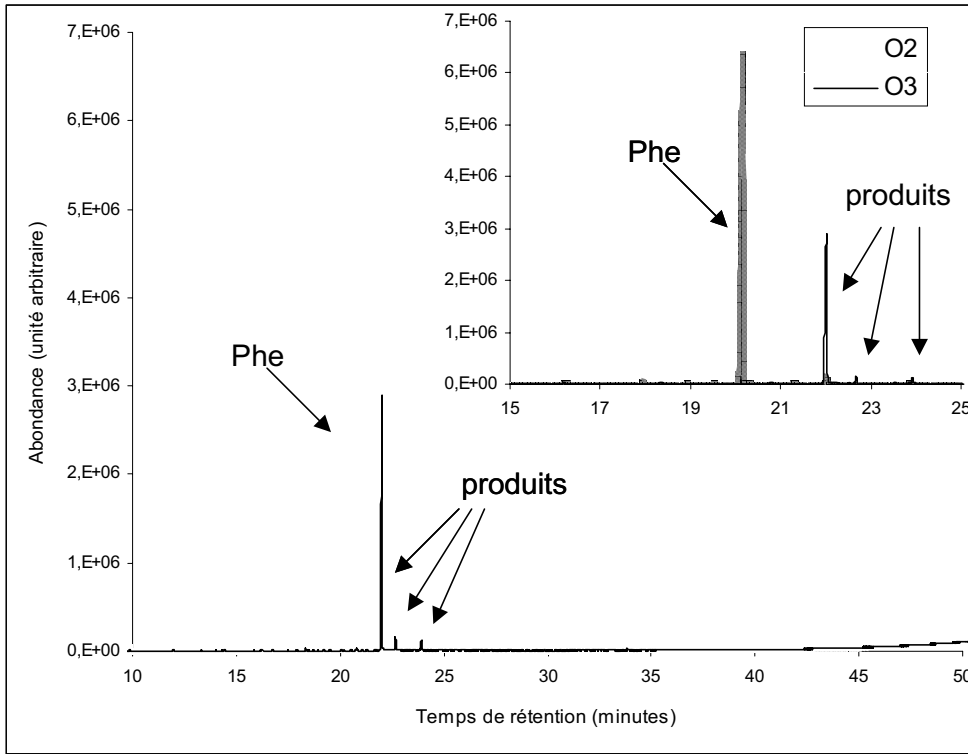


Figure II. 11 a Comparaison des chromatogrammes obtenus pour l'extraction des produits formés par réaction du phénanthrène adsorbé sur des particules de silice avec l'ozone : échantillon sans ajout de mercapto-éthanol.

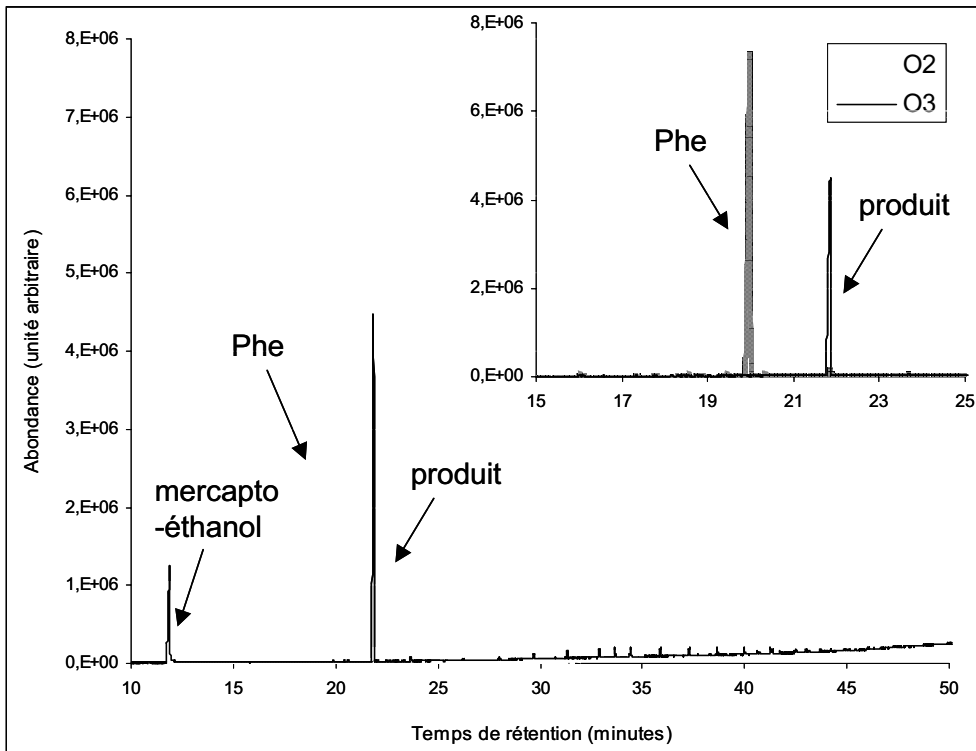


Figure II. 11 b Comparaison des chromatogrammes obtenus pour l'extraction des produits formés par réaction du phénanthrène adsorbé sur des particules de silice avec l'ozone : échantillon avec ajout de 40 µL de mercapto-éthanol dilué à 1/100 dans le dichlorométhane.

c. Dérivation des échantillons

Les échantillons générés pour l'optimisation de l'analyse des produits d'oxydation ont été analysés avant et après dérivation. La dérivation consiste à faire réagir les composés polaires protiques de l'échantillon avec un agent dérivant, ici le bis(triméthylsilyl)-trifluoroacétamide (ou BSTFA). Les composés polaires développent de fortes interactions avec la phase stationnaire de la colonne capillaire, causant une baisse de performance en terme de sensibilité et de résolution. La dérivation permet de contourner ces inconvénients en modifiant chimiquement les analytes. En substituant l'atome d'hydrogène d'un groupement hydroxyle, phénol ou acide carboxylique, par un groupement triméthylsilyle (**Figure II. 12**), la réaction de dérivation entraîne la réduction de la polarité des composés à analyser et l'augmentation de leur volatilité. Cette réaction nécessite un apport d'énergie. Après introduction de 25 μL de BSTFA, les échantillons sont donc placés dans une étuve à 65 °C pendant 30 minutes. Ils doivent ensuite être analysés dans les 24 heures suivant la dérivation, car la réaction est réversible. Le groupement triméthylsilyle a une masse molaire de 73 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, les rapports masse/charge des ions moléculaires sont donc majorés de 72 uma, compte-tenu de la perte d'un atome d'hydrogène.

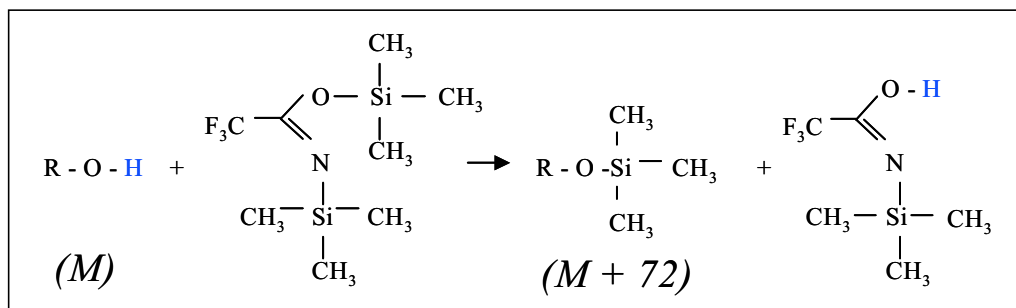


Figure II. 12 Principe de la dérivation par le BSTFA.

L'analyse des produits d'oxydation après dérivation est réalisée sur un appareil de chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, similaire à celui utilisé pour les produits non dérivés, mais dédié entièrement à l'analyse des produits dérivés. La méthode d'analyse utilisée est rigoureusement identique à celle des produits non dérivés. En comparant les chromatogrammes d'un échantillon sans et avec dérivation, il apparaît que certains produits d'oxydation, dont un relativement abondant au temps de rétention 21,8 minutes, ne sont visibles qu'après dérivation (**Figure II. 11 b** et **Figure II. 13**). Comme la **Figure II. 11 b**, la **Figure II. 13** montre deux chromatogrammes : le chromatogramme en pointillé représente l'échantillon de particules de silice enrobées de phénanthrène, exposé à un flux gazeux O_2/N_2 (courbe notée O2), et le chromatogramme en pointillé représente l'échantillon exposé à un flux gazeux $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ (courbe notée O3).

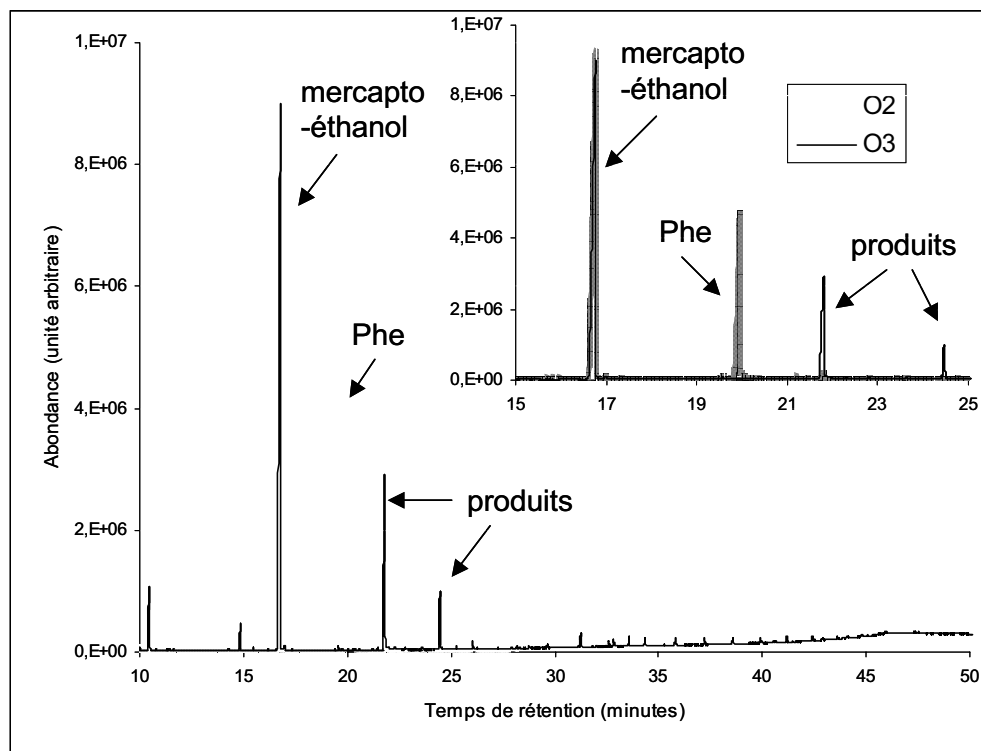


Figure II. 13 Comparaison des chromatogrammes obtenus pour l'extraction des produits formés par réaction du phénanthrène adsorbé sur des particules de silice avec l'ozone : échantillon dérivé.

d. Extraction des produits d'oxydation

► Comparatif de deux techniques d'extractions

Des tests comparatifs ont également été réalisés pour comparer l'extraction des produits d'oxydation par micro-ondes focalisées, à l'extraction par fluide pressurisé. Les résultats de ces tests, effectués pour discriminer les deux techniques, montrent qu'il n'y a pas de différence importante au niveau de l'extraction des produits d'oxydation (**Figure II. 11 b** et **Figure II. 14**). Le solvant d'extraction utilisé pour les deux techniques est le dichlorométhane. Les paramètres utilisés pour l'extraction assistée par micro-ondes focalisées sont les mêmes que pour l'extraction des HAP (10 minutes, 30 W). Pour l'extraction par fluide pressurisé, les paramètres suivants ont été retenus : (130 °C, 130 bars, 2 cycles statiques, 60 % de renouvellement).

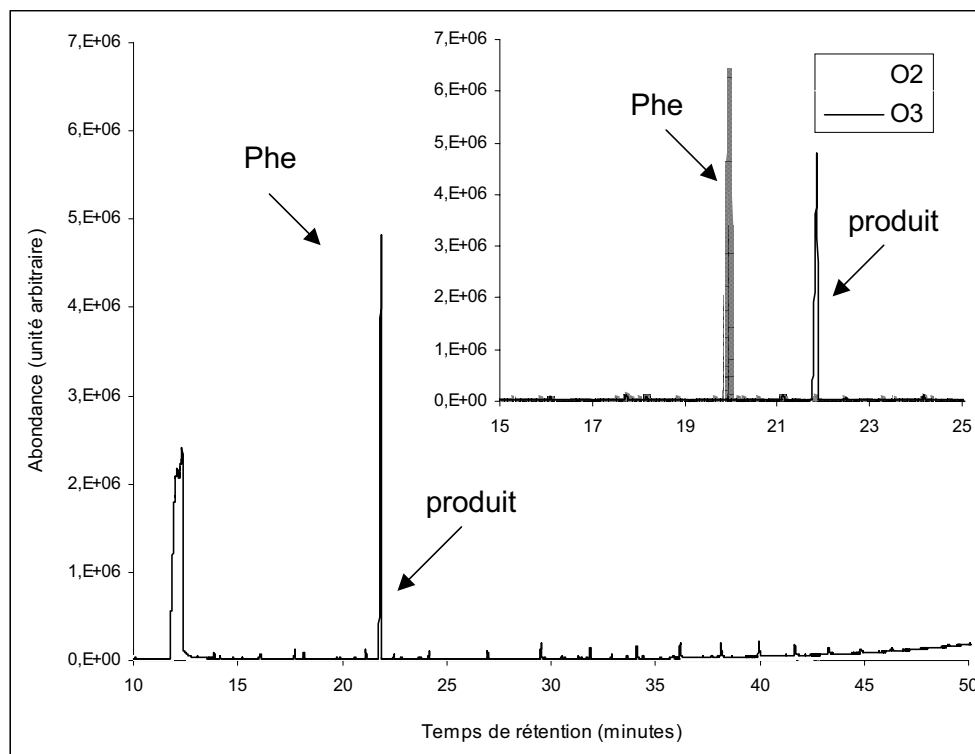


Figure II. 14 Comparaison des chromatogrammes obtenus pour l'extraction des produits formés par réaction du phénanthrène adsorbé sur des particules de silice avec l'ozone : extraction par fluide pressurisé.

► Dérivation avant extraction assistée par micro-ondes focalisées

Un autre test a consisté à introduire de l'agent dérivant (150 μ L de BSTFA) avec les particules de silice avant extraction (assistée par micro-ondes focalisées), pour observer si l'extraction des produits d'oxydation se trouve facilitée. Effectivement, il est apparu que l'extraction des produits d'oxydation du phénanthrène est améliorée (voir **Figures II. 11 b** et **Figure II. 15**). Les interactions entre les molécules de la surface des particules de silice, notamment leurs groupements silanols, et les produits d'oxydation adsorbés sur la silice, sont en effet perturbées et affaiblies par la réaction de ces groupements avec l'agent dérivant. Ceci a déjà été observé et rapporté dans la littérature (Pörschmann et al., 2001, Kaliszan et al., 2004, Peters et al., 2004).

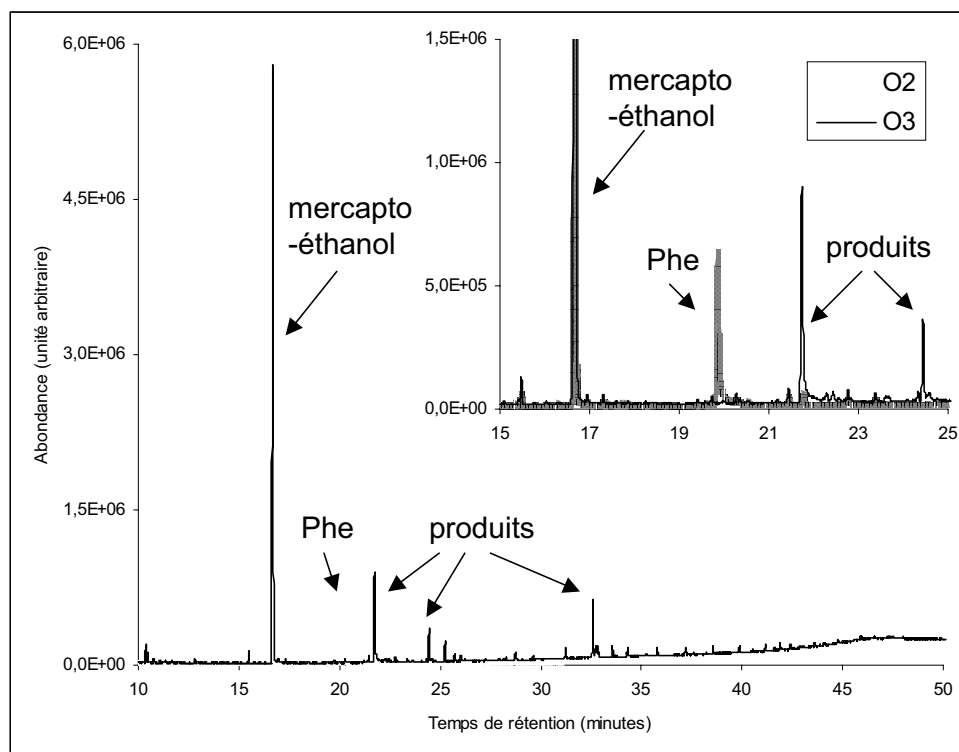


Figure II. 15 Comparaison des chromatogrammes obtenus pour l'extraction des produits formés par réaction du phénanthrène adsorbé sur des particules de silice avec l'ozone : dérivation, puis extraction assistée par micro-ondes focalisées des échantillons.

II. 7. 2. Identification des produits majoritaires

a. Conditions retenues pour l'identification des produits de réaction

Suite aux différents tests préliminaires, les paramètres suivants ont été retenus pour l'identification des produits d'oxydation du phénanthrène et de l'anthracène, adsorbés sur des particules de silice et de graphite.

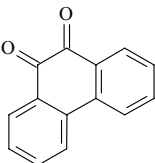
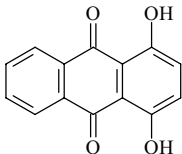
- ▶ 40 μ L de mercapto-éthanol, dilués au centième dans le dichlorométhane sont ajoutés à chaque échantillon avant extraction.
- ▶ Le dichlorométhane est utilisé comme solvant d'extraction.
- ▶ La technique d'extraction assistée par micro-ondes focalisée est utilisée (30 W, 10 minutes).

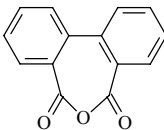
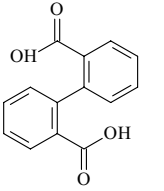
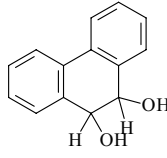
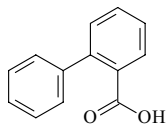
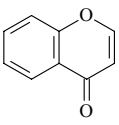
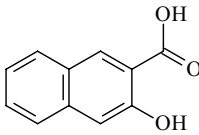
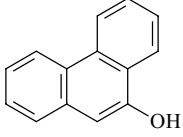
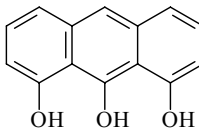
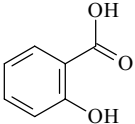
- ▶ Après filtration, l'échantillon est reconcentré dans environ 200 μL de dichlorométhane.
- ▶ La dérivation des échantillons (25 μL de BSTFA, 30 minutes à 65 $^{\circ}\text{C}$) est effectuée après une première analyse des composés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les échantillons sont alors de nouveau analysés, sur l'appareil dédié à l'analyse des produits dérivés.

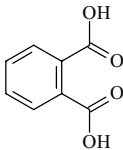
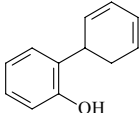
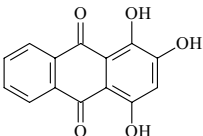
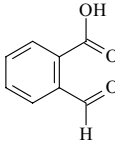
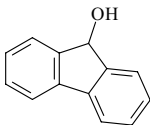
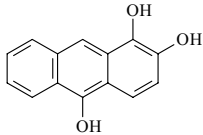
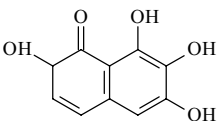
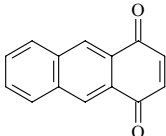
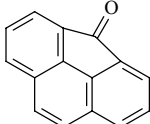
b. Méthode d'identification des produits d'oxydation

Pour identifier les produits d'oxydation, les spectres de masse des composés extraits après réaction du phénanthrène et de l'anthracène avec l'ozone ont été comparés aux spectres de masse d'une bibliothèque de spectres (NIST 98, HP Mass Spectral Libraries, 1998).

De plus, un grand nombre de composés d'oxydation potentiellement formés lors de l'oxydation du phénanthrène et de l'anthracène particulaires par l'ozone a été listé. Des solutions étalons de ces composés ont ensuite été analysées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, avec la même méthode, avec et sans dérivation, pour comparer les spectres de masse des produits étalons avec les spectres de masse des composés extraits des particules après réaction avec l'ozone. Ces composés sont présentés dans le **Tableau II. 7**.

Nom	Masse moléculaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Formule
9,10 phénanthrènequinone	208	
Quinizarine	240	

Anhydride diphénique	224	
Acide diphénique	242	
9,10-dihydro,9,10-dihydroxy-phénanthrène	212	
Acide 2-biphénylcarboxylique	198	
Chromone	146	
Acide 3-OH, 2-naphtoïque	188	
9-hydroxyphénanthrène	194	
1,8,9-trihydroxyanthracène	226	
Acide salicylique	138	

Acide phtalique	166	
2-phényl-phénol	170	
Purpurine	256	
2-carboxybenzaldéhyde	150	
9-hydroxyfluorène	182	
Anthrarobine	226	
Purpurogalline	220	
Anthracène-1,4-quinone	208	
Cyclopenta(def) phénanthrène-4-one	204	

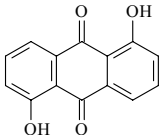
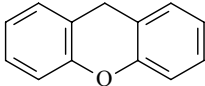
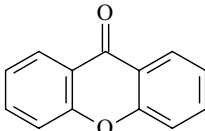
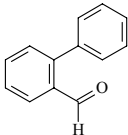
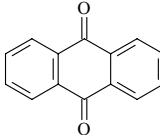
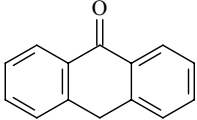
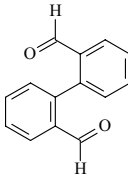
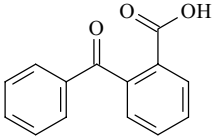
Anthrarufine	240	
Xanthène	182	
Xanthone	196	
2-biphénylcarboxaldéhyde	182	
Anthracène-9,10-quinone	208	
Anthrone	194	
1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde	210	
2-benzoylbenzoïque acide	226	

Tableau II. 7 Liste des produits potentiels des réactions de l'ozone, avec le phénanthrène ou l'anthracène particulières.

c. Produits d'oxydation identifiés

Au cours des tests décrits dans le paragraphe précédent, seuls les produits majoritaires ont été détectés. Le 1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde d'une part (**Figure II. 16**), et l'antraquinone (**Figure II. 17**) et l'anthrone (**Figure II. 18**) d'autre part, ont pu être identifiés, pour les réactions du phénanthrène et de l'anthracène particulières avec l'ozone respectivement. Ces produits ont été retrouvés comme produits majoritaires quelque soit le type de particules (silice ou graphite). Ces résultats sont détaillés et discutés dans le chapitre III, article n°4.

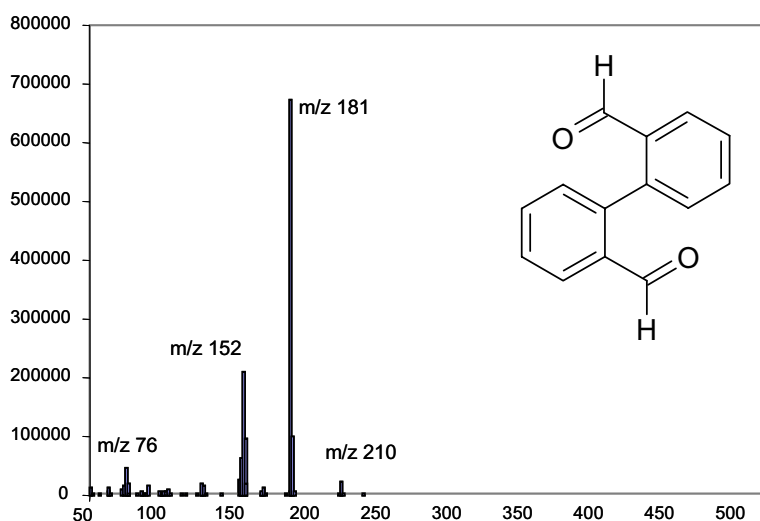


Figure II. 16 Spectre de masse du 1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde, identifié comme produit de la réaction de l'ozone avec le phénanthrène adsorbé sur des particules de silice et de graphite.

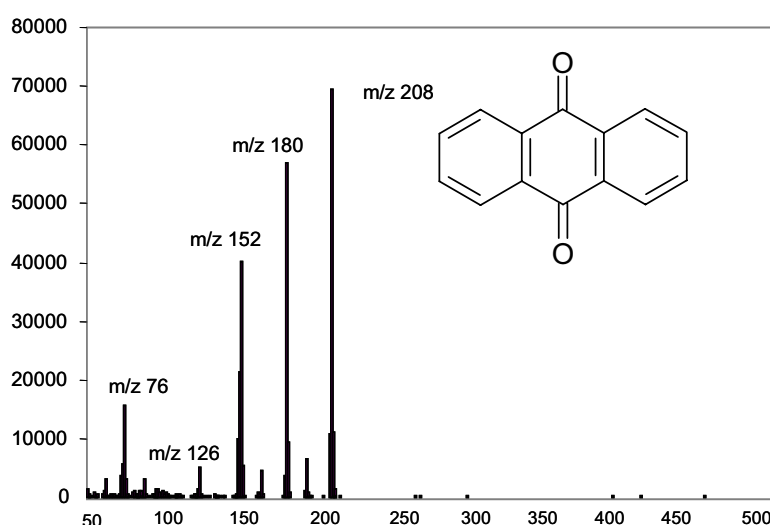


Figure II. 17 Spectre de masse de l'antraquinone, identifiée comme produit de la réaction de l'ozone avec l'anthracène adsorbé sur des particules de silice et de graphite.

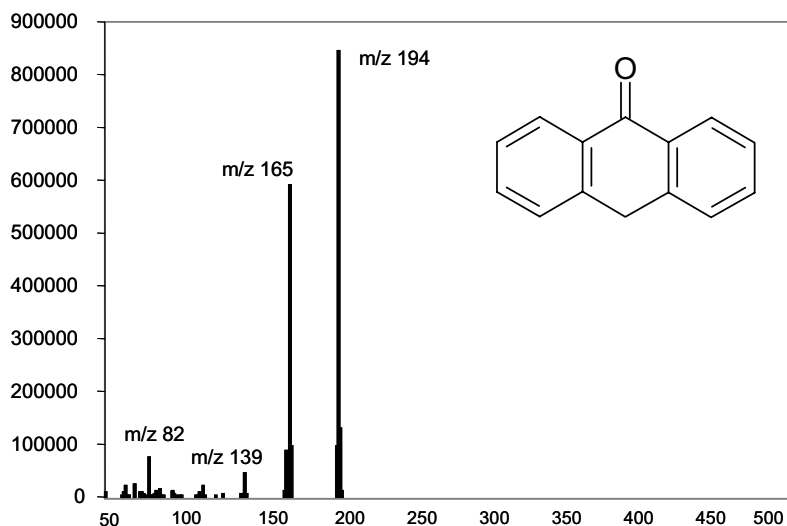


Figure II. 18 Spectre de masse de l'antrone, identifiée comme produit de la réaction de l'ozone avec l'anthracène adsorbé sur des particules de silice et de graphite.

II. 7. 3. Dosage des produits identifiés

a. Quantification des produits identifiés

Après identification des produits d'oxydation, une méthode d'analyse CG-SM en mode sélection d'ions a été créée pour la quantification de ces composés, afin d'améliorer la sensibilité et la résolution pour leur détection. Tous les paramètres d'analyse sont semblables à ceux utilisés pour l'analyse des produits en mode balayage d'ions. Toutefois, la vitesse de montée en température passe de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à partir de 250°C , pour diminuer le temps d'analyse, sachant que les analytes sont élués avant $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les masses des ions moléculaires ont été retenues pour la détection de ces composés. L'ion moléculaire du 1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde est certes moins abondant que l'ion de rapport masse/charge 181, mais celui-ci est moins caractéristique, car il est présent dans les spectres de masse de nombreux produits d'oxydation non identifiés.

Les produits d'oxydation identifiés au cours des tests préliminaires ont été quantifiés par double étalonnage interne. Comme première approche du dosage des produits d'oxydation des HAP particulaires avec l'ozone, le fluoranthène et le pyrène ont été retenus comme étalon interne et étalon seringue respectivement. Le choix de l'ion moléculaire, peu abondant, pour la détection du 1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde explique en partie la valeur élevée du coefficient de réponse de ce composé (**Tableau II. 8**). Toutefois, pour un

travail futur, d'autres étalons internes pourront être choisis, avec des propriétés physico-chimiques plus proches de celles des produits d'oxydation à quantifier.

Composé	K_i ($\pm 10\%$)
Anthrone	2,5
Anthraquinone	3,5
1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde	40

Tableau II. 8 Valeurs des coefficients de réponse (K_i) typiques des produits d'oxydation par rapport au fluoranthène, calculés à l'aide d'une solution d'étalonnage.

b. Optimisation de l'extraction

Les rendements d'extraction (extraction par fluide pressurisé, 130 °C, 130 bars, 2 cycles statiques, 60 % de renouvellement) de ces trois composés ont été mesurés pour des particules de silice (5 μm de diamètre, 70 Å de taille de pores). Le dichlorométhane et le toluène ont été testés comme solvants d'extraction. Les rendements d'extraction obtenus sont présentés dans le **Tableau II. 9**. Ces résultats mettent en évidence que l'extraction est meilleure avec le toluène, notamment pour le 1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde. Ce solvant sera donc retenu pour l'extraction des produits d'oxydation du phénanthrène et de l'anthracène particuliers par l'ozone. Les valeurs des rendements, ayant été mesurées pour 6 répliques, en deux séries indépendantes de trois mesures, seront utilisées pour corriger la quantification par étalonnage interne des produits d'oxydation.

Composé	Dichlorométhane ($n^{(*)}=3$)	Toluène ($n^{(*)}=6$)
Anthrone	61 \pm 11	89 \pm 23
Anthraquinone	106 \pm 19	125 \pm 7
1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde	48 \pm 3	64 \pm 4

Tableau II 9 Rendements d'extraction et écart-type en pourcentage pour les trois produits identifiés adsorbés sur des particules de silice. (*) nombre de répliques.

c. Protocole analytique optimisé

La première étape de la procédure utilisée pour l'étude des produits d'oxydation du phénanthrène et de l'anthracène est la réaction avec l'ozone. Elle est réalisée selon le même protocole que celui des mesures cinétiques. Après réaction, les particules sont pesées et introduites dans les cellules d'extraction par fluide pressurisé (de volume 11 mL), avec 40 µL de mercapto-éthanol dilué au centième dans du dichlorométhane, et 80 µL de solution étalon de fluoranthène de concentration environ exactement 50 µg.g⁻¹. Des billes de verre sont également introduites dans la cellule afin de la remplir complètement. L'extraction par fluide pressurisé est effectuée dans le toluène (130 °C, 130 bars, deux cycles statiques avec 60 % de renouvellement). L'échantillon est ensuite reconcentré jusqu'à environ 1 mL sous flux d'azote. Un microlitre est ensuite injecté pour être analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, à l'aide de la méthode décrite au paragraphe II. 7. 3. a.

La formation des produits d'oxydation par l'ozone du phénanthrène et de l'anthracène adsorbés sur des particules de silice est présentée dans le chapitre III, article n°4.

Références bibliographiques

Afeti G. M., Resch F. J. Physical characteristics of Saharan dust near the Gulf of Guinea. *Atmospheric Environment* 34, 1273-1279, 2000.

Alebic-Juretic A., Critas T., Klasinc L. Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbons degradation with ozone on silica gel carrier. *Environmental Science and Technology* 24, 62-66, 1990.

Berset J. D., Ejem M., Holzer R., Lischer P. Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples. *Analytica Chimica Acta*, 383, 263-275, 1999.

Björklund E., Nilsson T., Bøwadt S. Pressurised fluid extraction of persistent organic pollutants in environmental analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 19, 434-445, 2000.

Carrico C. M., Bergin M. H., Shrestha A. B., Dibb J. E., Gomes L., Harris J. M. The importance of carbon and mineral dust to seasonal aerosol properties in the Nepal Himalaya, *Atmospheric Environment*, 37, 2811-2824, 2003.

Chabas, A., Lefèvre, R. A. Chemistry and microscopy of atmospheric particulates at Delos (Cyclades–Greece). *Atmospheric Environment* 34, 225-238, 2000.

Demesmay C., Olle M. Utilisation des micro-ondes dans les laboratoires d'analyse. *Spectra Analyse*, 175, 27-32, 1993.

Dionex, *Investigation of carryover or cross-contamination in the Dionex ASE[®] 200*, Technical Note 207.

Dupeyron S., Dudermeil P. M., Couturier D. Extraction sous champs micro-ondes focalisées d'hydrocarbures aromatiques polycycliques issus de sols contaminés : rôle de l'acétone et impact de la teneur en eau sur l'efficacité des micro-ondes. *Analisis*, 25, 286-292, 1997.

Estève W. *Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules carbonées d'intérêt atmosphérique : développements analytique, cinétique et mécanistique.* Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1, 2002.

Finlayson-Pitts B.J. et Pitts J.N. *Atmospheric chemistry, Fundamentals and experimental techniques.* Wiley Interscience Editions, New York. 1986.

Flotron V., Houessou J., Bosio A., Delteil C., Bernond A., Camel V. Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges using microwave-assisted solvent extraction: Comparison with other extraction methods. *Journal of Chromatography A*, 999, 175-184, 2003.

Friedlander S. K. *Smoke, Dust and Haze, Fundamentals of Aerosol Dynamics*, K. E. Gubbins (Editeur) Oxford University Press, New York, NY, USA, 2000

Gaillard Y., Vayssette F., Balland A., Pepin G. Gas chromatographic-tandem mass spectrometric determination of anabolic steroids and their ester in hair : application in doping control and meat quality control. *Journal of Chromatography B*, 735, 189-205, 1999.

Godoi A. F. L., Ravindra K., Godoi R. H. M., Andrade S. J., Santiago-Silva M., Van Vaeck L., Van Grieken R. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. *Journal of Chromatography A*, 1027, 49-53, 2004.

Goodman A. L., Underwood G. M. et Grassian V. H. Heterogeneous reaction of NO₂: characterization of gas-phase and adsorbed products from the reaction, 2NO₂(g) + H₂O(a) → HONO(g) + HNO₃(a) on hydrated silica particles. *Journal of Physical Chemistry*, 103, 7217-7223, 1999.

Grassian V.H. Chemical reactions of nitrogen oxides on the surface of oxide, carbonate, soot, and mineral dust particles: implications for the chemical balance of the troposphere. *Journal of Physical Chemistry A* 106, 860-877, 2002.

Hanai, Ghigo G., Maranzana A., Tonachini G., Zichovich-Wilson C. M., Causà M. Modeling soot and its functionalization under atmospheric or combustion conditions by density functional theory within molecular (polycyclic-aromatic-hydrocarbon-like) and periodic methodologies. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 3215-3223, 2004.

Hawthorne S. B., Grabanski C. B., Martin E., Miller D. J. Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix. *Journal of Chromatography A*, 892, 421-433, 2002.

Hubert A., Wenzel K.-D., Manz M., Weissflog L., Engewald W., Schüürmann G. High extraction efficiency for POPs in real contaminated soil samples using accelerated solvent extraction. *Analytical Chemistry*, 72, 1294-1300, 2000.

Kaliszan R., Marszall M. P., Markuszewski M. J., Baczek T., Pernak J. Suppression of deleterious effects of free silanols in liquid chromatography by imidazolium tetrafluoroborate ionic liquid. *Journal of Chromatography A*, 1030, 263-271, 2004.

Kamens R. M., Guo Z., Fulcher J. N., Bell D. A. The influence of humidity and temperature on the day-time decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environmental Science and Technology* 22, 103-108, 1988.

Kaufmann B., Christen P. Recent extraction techniques for natural products: microwave-assisted extraction and pressurised solvent extraction. *Phytochemical Analysis*, 13, 105-113, 2002.

Kim J. H., Moon J. K., Li Q. X., Cho J. Y. One-step pressurized liquid extraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analytical Chimica Acta*, 498, 55-60, 2003.

Köllensperger G., Friedbacher G., Grassenbauer M. In-situ investigation of aerosol particles by atomic force microscopy, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 361, 716-721, 1998.

Lane D., Jenkins S. W. D. Microwave desorption of organic compounds from particulate matter, *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemistry, Characteristion, Carcinogenesis, International Symposium 9th (1986)*, 437, 198x.

Lary D. J., Shallcross D. E., Toumi R. Carbonaceous aerosols and their potential role in atmospheric chemistry. *Journal of Geophysical Research*, 104, 15929-15940, 1999.

Letellier M., Budzinski H. Microwave assisted extraction of organic compounds. *Analisis*, 27, 259-271, 1999.

Letellier M. *Extraction assistée par micro-ondes de contaminants organiques dans les matrices environnementales*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 1998.

Lundstedt S., van Bavel B., Haglund P., Tysklind M., Öberg L. Pressurised liquid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils. *Journal of Chromatography A*, 883, 151-162, 2000.

Miège C., Dugay J., Hennion M. C. Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 995, 87-97, 2003.

Morales-Muñoz S., Luque-Garcia J. L., Luque de Castro M. D. 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. *Journal of Chromatography A*, 978, 49-57, 2002.

Murr L. E., Bang J. J. Electron microscope comparisons of fine and ultra-fine carbonaceous and non-carbonaceous, airborne particulates. *Atmospheric Environment*, 37, 4795-4806, 2003.

Murray R. W., Pillay M. K., Snelson M. J. Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by atmospheric oxidants, *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons : measurements, means and metabolism*, 11th International Symposium (1987), 615-628, 1991.

Nguyen T. H., Brown R. A., Ball W. P. An evaluation of thermal resistance as a measure of black carbon content in diesel soot, wood char, and sediment. *Organic Geochemistry*, 35, 217-234, 2004.

Ong R., Lundstedt S., Haglund P., Marriott P. Pressurised liquid extraction-comprehensive two-dimensional gas chromatography for fast-screening of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Journal of Chromatography A*, 1019, 221-232, 2003.

Peters R., Hellenbrand J., Mengerink Y., Van der Wal S. On-line determination of carboxylic acids, aldehydes and ketones by high-performance liquid chromatography-diode array detection-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry after derivatisation with 2-nitrophenylhydrazine. *Journal of Chromatography A*, 1031, 35-50, 2004.

Pörschmann J., Plugge J., Toth R. In situ derivatisation using pressurised liquid extraction to determine phenols, sterols and carboxylic acids in environmental samples and microbial biomasses, *Journal of Chromatography A*, 909, 95-109, 2004.

Pöschl U., Letzel T., Schauer C., Niessner R. Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo(a)pyrene: O₃ and H₂O adsorption, benzo(a)pyrene degradation, and atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 4029-4041, 2001.

Putaud J.-P., Raes F., Van Dingenen R., Brüggemann E., Facchini M.-C., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hüghlin C., Laj P., Lorbeer G., Maenhaut W., Mihalopoulos N., Müller K., Querol X., Rodriguez S., Schneider J., Spindler G., ten Brink H., Tørseth K., Wiedensohler A. A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38, 2579-2595, 2004.

Ramos L., Kristenson E. M., Brinkman U. A. Th. Current use of pressurised liquid extraction and subcritical water extraction in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 975, 3-29, 2002.

Ramos L., Vreuls J. J., Brinkman U. A. Th. Miniaturised pressurised liquid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil and sediment with subsequent large-volume injection—gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 891, 275-286, 2000.

Richter B. E. Extraction of hydrocarbon contamination from soils using accelerated solvent extraction. *Journal of Chromatography A*, 874, 217-224, 2000.

Richter B. E., Jones B. A., Ezzell J. L., Porter N. L., Avdalovic N., Pohl C. Accelerated solvent extraction: a technique for sample preparation, *Analytical Chemistry*, 68, 1033-1039, 1996.

Saim N., Dean J. R., Abdullah Md. P., Zakaria Z. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil using Soxhlet extraction, pressurised and atmospheric microwave-assisted extraction, supercritical fluid extraction and accelerated solvent extraction, *Journal of Chromatography A*, 791, 361-366, 1997.

Schantz M. M., Nichols J. J., Wise S. A. Evaluation of Pressurized Fluid Extraction for the Extraction of Environmental Matrix Reference Materials. *Analytical Chemistry*, 69, 4210-4219, 1997.

Sobanska S., Coeur C., Maenhaut W., Adams F. SEM-EDX Characterisation of tropospheric aerosols in the Negev desert (Israel). *Journal of Atmospheric chemistry*, 44, 299-322, 2003.

Sze S.-K., Siddique N., Sloan J. J., Escibano R. Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols. *Atmospheric Environment*, 35, 561-568, 2001.

Turrio-Baldassarri L., Battistelli C. L., Iamiceli A. L. Evaluation of the efficiency of extraction of PAHs from diesel particulate matter with pressurized solvents. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375, 589-595, 2003.

Underwood G. M., Li P., Al-Abadleh H., Grassian V. H. A Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of nitric acid on oxide and mineral dust particles. *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 6609-6620, 2001.

US Environmental Protection Agency (EPA) Method 3545A, Pressurised Fluid Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste, EPA SW-846, US Government Printing Office (GPO), Washington, DC, 1994.

Wenzel K-D., Hubert A., Manz M., Weissflog L., Engewald W., Schüürmann G. Accelerated solvent extraction of semivolatile organic compounds from biomonitoring samples of pine needles and mosses. *Analytical Chemistry*, 70, 4827- 4835, 1998.

Wu C.-H., Salmeen I., Niki H. Fluorescence spectroscopic study of reactions between gaseous ozone and surface-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 18, 603-607, 1984.

CHAPITRE III

ARTICLES

Ce chapitre regroupe quatre articles, soumis ou prochainement soumis. Ces articles présentent et discutent les différents résultats obtenus lors de cette étude. Ils sont rédigés en langue anglaise, mais sont précédés ici d'un résumé en français.

Le premier article compare les techniques d'extraction assistée par micro-ondes focalisées et par fluide pressurisé pour l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés sur des particules. L'article n°2 présente l'étude cinétique des réactions du dioxyde d'azote (NO_2) en phase gazeuse avec 13 hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés sur des particules de silice. L'article n°3 est consacré à l'étude cinétique des réactions de l'ozone (O_3) en phase gazeuse avec les mêmes hydrocarbures aromatiques polycycliques, adsorbés sur différents types de particules. Le dernier article présente les résultats de l'étude des produits de réactions du phénanthrène et de l'anthracène particulaires avec l'ozone.

Comparaison des techniques d'extraction assistée par micro-ondes focalisées et par fluide pressurisé pour l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés sur des particules

Comparison of focused microwave extraction and pressurised fluid extraction for the analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons adsorbed on particles

Emilie Perraudin, Hélène Budzinski, Eric Villenave

Article soumis à Journal of Chromatography A

Résumé

Dans cette étude, les deux techniques d'extraction assistée par micro-ondes focalisées et par fluide pressurisé ont été comparées pour le dosage de 13 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur différents types de particules. Deux types de particules modèles (graphite enrobé de HAP et silice enrobée de HAP) et deux types de particules réelles (poussières urbaines et particules diesel, certifiées pour les concentrations en HAP par le NIST) ont été utilisées. L'efficacité de chaque extraction a été déterminée par les rendements en étalons internes, ajoutés à l'échantillon avant l'extraction, ces rendements étant calculés à l'aide d'étalons « seringue », ajoutés à l'échantillon en fin de protocole. Au cours de ce travail, il a été observé que l'efficacité de l'extraction dépendait de la nature de la particule, ainsi que de la structure du HAP et de sa concentration particulaire. De plus, l'extraction par fluide pressurisé (toluène, 130 °C, 130 bars, 2 cycles statiques, 60 % renouvellement) a été la technique la plus efficace pour extraire les HAP fortement liées aux particules.

Abstract

In this work, focused microwave-assisted extraction (fMAE) and pressurised fluid extraction (PFE) techniques were compared for the measurement of 13 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) adsorbed on different types of particles: two model particles (PAH-coated silica, PAH-coated graphite) and two real atmospheric particles (urban dust and diesel exhaust, NIST reference materials). Extraction efficiency was evaluated with internal standard recovery yields and was shown to depend on the nature of the particle, on the structure of the analytes and on the PAH concentration. PFE (solvent = toluene, temperature = 130°C, pressure = 130 bars, 2 static cycles, 60 % flush) was shown to be more efficient than fMAE to extract PAHs when these compounds are strongly interacting with solid matrices.

1. Introduction

Airborne particles play a critical role in the atmosphere, as they are involved in several atmospheric processes. Particles are responsible for the majority of atmospheric light scattering leading to visibility reduction during air pollution episodes [1]. Moreover, their influence on earth radiative budget is a key issue for the understanding and prediction of global climate change [2]. Heterogeneous reactions take also an important part to physical and photochemical processes in the atmosphere [3, 4]. Finally, particles have a real health impact [1]: when smaller than 2.5 μm , they can penetrate the respiratory system causing asthma or bronchiolite, but they can also contribute to detrimental health effects over longer terms due to exposure to particulate toxic compounds. Some of them have endocrine disrupting, carcinogenic or mutagenic properties, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Because of their low vapour pressure, PAHs are partitioned in the atmosphere between the gas and solid phases. Low molecular weight compounds exist mainly in the gas phase, whereas PAHs bearing five fused rings or more are predominately adsorbed onto particulate matter [1,4]. Therefore, these compounds, amongst which 16 were designated as priority pollutants by US EPA [5], are intensively studied on atmospheric particulate matter.

When measuring particulate organic contaminants, the choice of the extraction method is of major importance. The relevance of the analyte quantification will considerably depend on the efficiency of the extraction. PAH extractions from solid matrices have been already performed using a large range of techniques. Soxhlet extraction is the historical reference method [6]. Although this method is efficient, it presents some important disadvantages, as it requires high volumes of solvent and a long operating time. Ultrasonication is an alternative method to Soxhlet extraction, but it exhibits, to a lesser extent, the same disadvantages [7-9]. New extraction methods for solid samples have been developed to lower time and solvent consumption so that more results could be generated in a shorter time but also to use more environmentally friendly methods. Focused microwave-assisted extraction (fMAE), supercritical fluid extraction (SFE) and pressurised fluid extraction (PFE) have been estimated in most works reported in the literature to be equally or even more efficient than Soxhlet extraction and in the mean time less solvent and less time consuming [7-13]. In a few studies only [14], PFE and fMAE were estimated to be not as efficient and repeatable as Soxhlet extraction. Compared to fMAE and PFE, SFE requires a certain expertise in the optimisation of the extraction parameters because this technique is highly analyte- and matrix- dependent [15]. PFE and fMAE are less analyte and matrix-dependent than SFE, but require also to optimise the extraction parameters [8,11,12,17,18]. PFE is more expensive

than fMAE [7], but presents some important advantages. Automated PFE apparatus are commercially available; there is no additional filtration after the extraction and it is possible to include the clean-up of the sample, or the in-situ derivatisation within the cell during the extraction [17,19,20].

Atmospheric particles such as soot, ashes, sands, dusts, salts, pollens have very diverse chemical composition and physical properties [1,2]. Therefore, model particles are often used as a first approach to study atmospheric photochemical processes as they are simpler and better characterised than natural particles [21-24]. In this work, focused microwave-assisted extraction and pressurised fluid extraction were compared for the extraction of 13 PAHs adsorbed on different types of particles: two model particles (silica and graphite) as respectively mineral and carbonaceous models of particles and two real particles (diesel exhaust and urban dust, NIST reference materials).

2. Experimental section

2. 1. Model particles

2. 1. 1. Nature of the particles

Silica particles

Silica particles IT70-5 were supplied by Interchim (Montluçon, France). These particles were selected because of their well-defined granulometric properties. In the atmosphere, inorganic particles are emitted mainly through mechanical processes like grinding, wind or ice erosion [1]. Therefore, most of the mineral particles are present in the coarse particle mode : 2-10 μm [1,25,26]. According to the certificate of analysis, the silica particles used in this study have calibrated particle diameter of 5 μm and average pore diameter of 70 Å. Their specific surface area is 500 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.


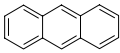
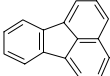

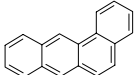
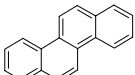
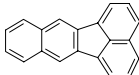
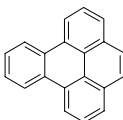
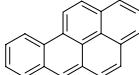
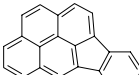
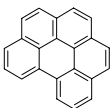
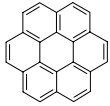
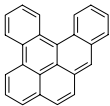
Graphite particles

Because of its frequent occurrence in natural carbonaceous particles, graphite was chosen as carbonaceous particle model. In the atmosphere, the graphitic carbon may account to a important fraction of the total particulate carbon content [1,27]. Moreover, graphite has already been used as carbonaceous model in previous experimental studies [31] as well as in theoretical investigations [30]. Graphite synthetic powder (28,286-3, Aldrich, Saint-Quentin-Fallavier, France) was selected for this work for its calibrated diameter of 1-2 μm . This diameter is situated in the upper range of carbonaceous particles diameters emitted in the atmosphere. Carbonaceous particle dimensions range between 10 nm for the ultrafine primary particles, emitted via fuel combustion processes, to 10 μm for the coarser particles emitted through soil erosion [1,28]. The N_2 Brunauer-Emmet-Teller (BET) surface area was determined to be $13.2 \pm 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$, which is much lower than most of the real carbonaceous particles, which may reach hundred $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [29].

2. 1. 2. Preparation of the PAHs-coated model particles

Thirteen PAHs were chosen for this study (Table 1). A large range of compounds, from phenanthrene ($\text{MW} = 178 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) to dibenzo[a,l]pyrene ($\text{MW} = 302 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), were selected to represent a large panel of PAHs present on atmospheric particles. Particles were first cleaned by 3 successive extractions using ultrasonication in dichloromethane (Ultra resi-analysed JT Baker, Atlantic Labo, Eysines, France) and allowed to dry at room temperature.

Table 1
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons used in this study

Name	Formula	Molecular mass (g.mol ⁻¹)	Purity (%)	Supplier
Phenanthrene		178	99	Sigma-Aldrich
Anthracene		178	98	Labosi
Fluoranthene		202	99	Sigma-Aldrich
Pyrene		202	+99	Fluka
Benzo[a]anthracene		228	99	Sigma-Aldrich
Chrysene		228	+99	Fluka
Benzo[k]fluoranthene		252	98	Sigma-Aldrich
Benzo[e]pyrene		252	99	Sigma-Aldrich
Benzo(a)pyrene		252	97	Sigma-Aldrich
Indeno[1,2,3,cd]pyrene		276	99	Promochem
Benzo[ghi]perylene		276	+99	provided by Dr. Lamotte
Coronene		300	< 95	provided by Dr. Lamotte
Dibenzo[a,l]pyrene		302	<95	provided by Dr. Lamotte

Then, the cleaned particles were introduced in a coating solution, prepared by dissolving the 13 PAH crystals in dichloromethane. Both the quantity of PAHs in the coating solution and the quantity of particles were measured by gravimetry to get particulate PAH concentrations of around 5, 50 and 500 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Finally, PAHs were coated on silica or graphite particles via liquid-solid adsorption by evaporating slowly the dichloromethane at $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ and atmospheric pressure, using a rotary evaporator.

Particulate PAH photodegradation may occur rapidly especially in the case of silica particles [32,33]. In order to avoid any photodegradation processus, all the particles were stored at room temperature, in the dark and in amber glass flasks. Measurements of PAH concentrations along several weeks confirmed that no (or negligible) degradation occurred. Similarly to the work conducted by Estève et al. on graphite particles [31], the coating yield was estimated to be nearly 100% and the loss to be negligible. Theoretical particulate PAH concentrations are presented in Table 2.

Table 2

Theoretical concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) of particulate PAHs on silica and graphite particles

HAP	G5*	S5*	G50*	S50*	G500*	S500*
Phe	4.25	4.33	47.2	47.2	460	481
An	4.49	4.58	49.9	49.9	486	509
Fluo	4.12	4.20	45.8	45.8	447	467
Pyr	4.33	4.41	48.1	48.1	469	490
BaA	4.26	4.34	47.3	47.3	461	482
Chrys	4.42	4.51	49.2	49.2	479	501
BkF	4.25	4.33	47.3	47.3	461	482
BeP	4.23	4.31	47.0	47.0	458	479
BaP	4.57	4.66	50.8	50.8	495	518
IP	4.49	4.58	50.0	50.0	487	509
BghiP	4.01	4.09	44.6	44.6	435	455
Cor	4.43	4.51	49.2	49.2	480	502
DaIP	4.05	4.13	45.1	45.1	439	459

* G5/S5, G50/S50, G500/S500 are graphite/silica particles coated respectively around 5, 50 and 500 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ of each PAH.

2. 2. Natural particles

Two different natural particles were studied in this work: urban dust (SRM 1649a) and diesel exhaust (SRM 2975), all purchased from NIST (Gaithersburg, MD, USA). The particle size distribution information provided in the certificate of analysis were obtained using light scattering techniques and subsequent calculations. Therefore, these values do not reflect porosity or topographical characteristics and cannot be compared with values obtained using adsorption method such as those used for the model particles [34,35]. For SRM 2975 only, specific surface area was determined to be $91 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ with nitrogen gas adsorption measurement using the BET method.

Contrary to the model particles, urban dust and diesel exhaust are complex samples. SRM 1649a was collected in the Washington DC area in 1976-1977 over about a 12 month-period and therefore represents a time integrated sample from an urban area [34]. SRM 2975 was collected from a filtering system designed for diesel-powered forklifts [35]. The total extractable mass fractions are $4.6 \pm 0.4 \%$ and $2.7 \pm 0.2 \%$ for SRM 1649a and SRM 2975 respectively. The certified value for Total Carbon (non-carbonate, but organic and elemental) is $0.1768 \pm 0.0019 \text{ g.g}^{-1}$ for SRM 1649a with a large fraction being insoluble carbon [34]. This value was not available for SRM 2975. These two sets of particles were also certified for PAH concentrations by NIST.

The natural particles were also stored at room temperature, in the dark and in their original amber glass flasks.

2. 3. PAH analysis

2. 3. 1. Quantification

Concentrations of particulate PAHs were measured using internal standard quantification. Internal standards were quantified by syringe standards introduced at the end of the procedure allowing the measurement of recovery yields. All standards used in this work are presented in Table 3. Perdeuterated phenanthrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[e]pyrene, benzo[a]pyrene, benzo[ghi]perylene and coronene were supplied by Cambridge Isotope Laboratories (LGC Promochem, Molsheim, France), whereas perdeuterated fluoranthene, pyrene and chrysene were supplied by MSD Isotopes (LGC Promochem, Molsheim, France). The isotopic purity was 98% D atom, except for perdeuterated coronene of which the purity

was 97% D atom. Tetratriacontane (98%, Sigma-Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France) was used as syringe standard for perdeuterated coronene as there was no commercial perdeuterated PAH available with an equivalent molecular weight.

Table 3

Quantified PAHs with corresponding internal and syringe standards

PAHs	Internal standards	Syringe standards	
Phenanthrene	Phenanthrene-d10	Pyrene-d10	
Anthracene			
Fluoranthene			
Pyrene	Fluoranthene-d10		
Benzo[a]anthracene			
Chrysene	Chrysene-d12		
Benzo[k]fluoranthene	Benzo[e]pyrene-d12	Benzo[b]fluoranthene-d12	
Benzo[e]pyrene			
Benzo[a]pyrene			
Indeno[1,2,3,cd]pyrene	Benzo[ghi]perylene-d12		
Benzo[ghi]perylene			
Dibenzo[a,l]pyrene	Coronene-d12		Tetratriacontane
Coronene			

2. 3. 2. Focused microwave-assisted extraction

Microwave energy was first used for extraction purposes in the mid-80's [36]. Focused microwave assisted extraction uses electromagnetic waves emitted by a magnetron at 2450 MHz and focused along a wave-guide in order to provide a homogeneous field for the extraction. The interaction of the electromagnetic field with molecules of solvent and matrices causes molecular motion by migration of ions causing a high number of collisions and dipole rotation generating an important molecular agitation [37-40]. Both combined processes result in a rapid temperature increase, but it was proved that microwave energy does not induce any modification of the molecular structure. Contrary to conventional conductive heating like in Soxhlet extraction, microwave heating allows the rapid and simultaneous heating of the whole sample (dielectric molecules), at elevated temperatures. However, the microwave energy is strongly dependent on the nature of both the solvent and the solid matrix [10].

The fMAE set-up used in this study (Microdigest 301, Prolabo, Fontenay-sous-Bois, France) is presented on Figure 1 and the complete extraction procedure was already validated with several natural matrices by Letellier et al. [40]. About 5 to 10 mg of coated particles were weighted on a glass fibre filter (QF/F 47 mm diameter, Whatman, VWR, Fontenay-sous-Bois, France). Then, particles and filter were introduced in a matrasTM and PAHs were extracted in 25 mL of dichloromethane at 30 W during 10 minutes. The glass fibre filters were previously cleaned firstly by 3 successive extractions in dichloromethane using ultrasonication and secondly by heating at 450°C during at least 5 hours.

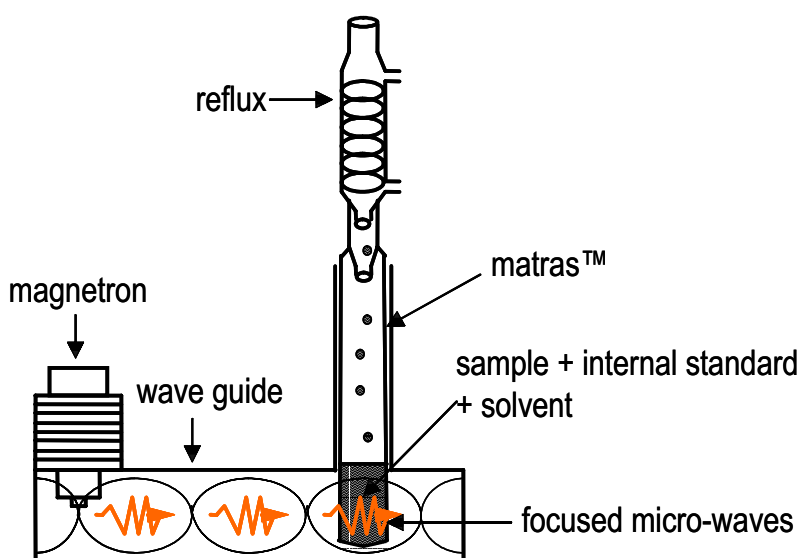


Figure 1. Focused microwave-assisted extraction set-up.

2. 3. 3. Pressurised fluid extraction

With PFE, rapid extraction may be performed at high temperatures (from 20 to 200 °C) and high pressures (up to 20 MPa). High temperature and pressure conditions improve drastically the extraction kinetics because of enhanced mass-transfer effects and disruption of surface equilibria. High temperatures increase the ability for the solvent to solubilise the target analytes, enhance the diffusivity resulting in an increased extraction speed, decrease the viscosity and surface tension of the solvent allowing a better penetration of the matrix and assist in the breaking of solute-matrix interactions such as Van Der Waals forces, hydrogen-bonding and dipole-dipole interactions. The role of the pressure is to maintain the solvent in a liquid state, to force the solvent into the pores of the matrices in order to be in contact with the analytes and hence facilitate the extraction. [41-42].

Pressurised fluid extractions were carried out using a ASE[®] 200 apparatus (Dionex SA, Voisins le Bretonneux, France) presented on Figure 2. The PFE procedure consists in several successive steps. First, the cell is loaded in the oven and heated to the selected temperature (preheating). Then, during the heating process, the solvent is pumped into the cell and thus heated, until the pressure raises up to the selected pressure. To prevent over-pressurisation, a static valve opens and closes automatically if the pressure cell exceeds the set point, and solvent escaping by this venting is collected in the collection vial. The static extraction stage, along which temperature and pressure are maintained constant, is followed by a flush with fresh solvent through the system. Finally, the purge of the system (cell and tubing) with compressed nitrogen secures that the solvent is totally transferred to the collection vial. The whole extract is collected in an amber glass vial (49781, Dionex SA, Voisins le Bretonneux, France). An additional rinse was systematically carried out between two samples to eliminate cross contamination, although it was shown that cross contamination in the ASE[®] 200 system is negligible even without rinsing [43].

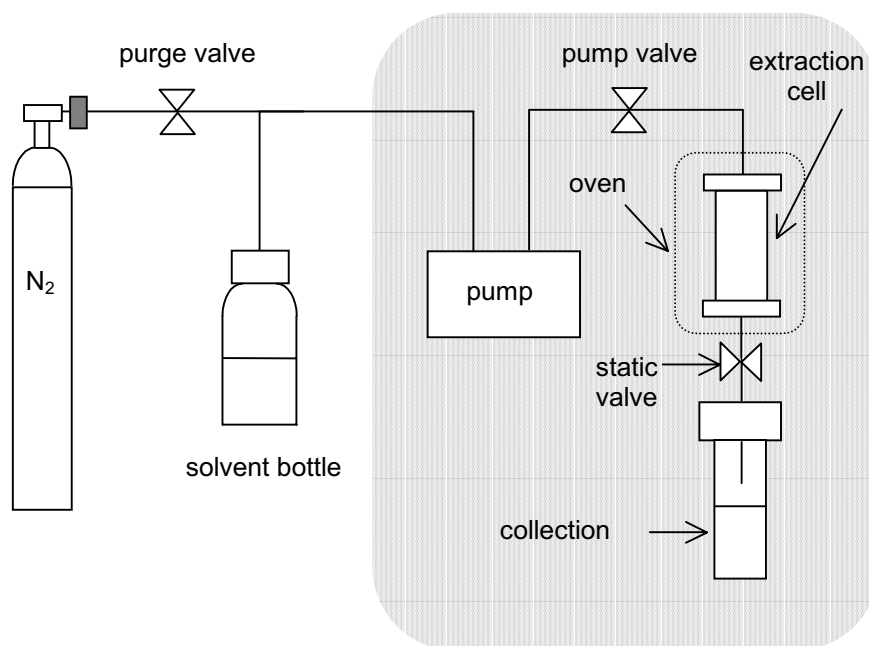


Figure 2. Principle of pressurised fluid extraction system.

The US EPA procedure for the analysis of persistent organic pollutants with pressurised fluid extraction [44], was approved through numerous works [7,14,19,41,46,47]. However, it was reported that the optimal extraction parameters may considerably depend on the matrix and on the level of PAH contamination [45]. A wide range of parameters, different from those used in US EPA procedure, are also recommended in the literature [8,9,12,16,17,45,48-53]

according to the samples. Therefore, in this study, tests were carried out to optimise the PFE parameters: temperature and pressure varied respectively from 100°C to 185°C and from 100 to 160 bars. Dichloromethane (Ultra resi-analysed JT Baker, Atlantic Labo, Eysines, France) and toluene (HPLC Grade, Scharlau, Atlantic Labo, Eysines, France) were tested as extraction solvents.

For a sample extraction, a cellulose filter was placed at the bottom of the cell : about 2.0 mm diameter glass beads (A556, Roth Sochiel Sarl, Lauterbourg, France) were poured into the cell to fill it up to about one third. Glass beads were previously cleaned by three successive extractions in dichloromethane by ultrasonication. The particles were weighted on a glass fibre filter and introduced in the cell. The glass fibre filter was then folded so that it could fit entirely inside the cell. Finally, glass beads were poured again to completely fill the cell. Prior any extraction, all different parts of the cells were cleaned as recommended in the maintenance book [54] and furthermore, the cells filled with the cellulose filter (1,923 cm diameter, 049458, D28, Dionex SA, Voisins le Bretonneux, France) and glass beads were extracted with dichloromethane (100°C, 100 bars, 1 static cycle of 8 minutes).

2. 3. 4. Analytical procedure

At the beginning of the procedure, internal standards were introduced with the samples, either in the matrasTM (for fMAE) or in the stainless steel cell (for PFE). The exact quantity of internal standards added to the particles was measured gravimetrically. The balance (Mettler AT460 DeltaRange[®], Mettler Toledo, Viroflay, France) was calibrated daily, mass error was evaluated to be 0.0001 g, which corresponds to about 0.2 % of the total standard solution mass. After the extraction, only the microwave extract was filtered on glass cotton (VWR, Fontenay-sous-Bois, France), as filtration is performed in the PFE cell through the cellulose filter. Glass cotton was previously cleaned by 3 successive extractions in dichloromethane by ultrasonication. Cellulose filters were cleaned prior their use, by pressurised extraction as detailed in the previous section. A purification step was necessary in the case of real particles, since many polar organic compounds, such as lipids or pigments, may be present on these matrices and hence interfere in the PAH analysis. The extract was purified on a micro-column containing alumina (aluminium oxide, 150, basic, type T, Merck) by eluting with 15 mL (3 × 5 mL) of dichloromethane. Then, the extract was concentrated under nitrogen stream (N₂ 99.995+ % purity, Linde Gas s.a., Bassens, France) and low heating and the solvent was changed to iso-octane (2,2,4-trimethyl pentane, HPLC grade, Scharlau, Atlantic Labo, Eysines, France). The sample was then fractionated on a micro-column of silica (silica gel 60, 0.063-0.200 mm, Merck) in order to collect separately saturated and aromatic

compounds. The first fraction was eluted with 2 mL of pentane and eliminated. Then, the aromatic fraction was eluted with 15 mL (3 × 5 mL) of pentane/dichloromethane 65/35 (v/v), and finally with 2 mL of dichloromethane. Again, this second fraction was concentrated under nitrogen stream and low heating and the solvent was changed to iso-octane. Finally, syringe standards were added to the sample for the quantification of the internal standards. The exact quantity of syringe standard solution added to the samples was measured gravimetrically.

2. 3. 5. GC/MS analysis

Sample analyses were performed by gas chromatography (HP model series 6890 Gas Chromatograph, Agilent Technologies, Massy, France) coupled to mass spectrometry (HP model 5973 mass selective detector, Agilent Technologies, Massy, France). The column was a 30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm film thickness HP 5MS, Hewlett Packard (Palo Alto, CA, USA). 1 μL of each sample was introduced via pulsed splitless mode injection (purge flow = 60 mL.min⁻¹, purge time = 1 min, 25 psi pulse during 60 s). The PTV injector temperature was 270°C, and the oven temperature was held at 90°C during 2 minutes, then programmed from 90°C to 330°C at a rate of 10°C.min⁻¹ and held again at 330°C during 5 minutes. Helium (He 99.9999+ % purity, Linde Gas S.A., Bassens, France) was used as carrier gas at a constant flow of 1 mL.min⁻¹. The interface temperature was kept at 280°C during analysis. Ionisation was realised by electron impact (70 eV) and mass detection was performed in selected ion monitoring mode (dwell time = 50 ms, number of cycles per second = 1.09 and electron multiplier voltage = 1300 ± 50 V). The ion molecular masses were chosen for the detection of PAHs, perdeuterated PAHs and tetratriacontane.

Moreover, a calibration solution was prepared with non-deuterated PAH standard solution, internal standard solution and syringe standard solution. This calibration solution was injected before each analysis sequence and about every ten samples in order to calculate the PAH response factors with respect to their deuterated standards as well as the internal standard response factors with respect to the syringe standards. The response factor values varied between 0.80 and 1.10. The injections were carried out only if the conditions required for the analysis were fulfilled, the calibration solution being used also to check and monitor the conditions of the chromatographic and detection systems.

3. Results and discussion

In this study, focused microwave-assisted extraction and pressurised fluid extraction were compared not only in terms of the PAH concentration recovery yields but also in terms of the internal standard recovery yields. As a matter of fact, some measurements, resulting or not from an over-estimation, may generate concentration values in good agreement with the expected values although the internal standard recovery yields are lower than 50 %. This may occur especially when the internal standards (IS) chosen for the measurement have physico-chemical properties sufficiently close to those of the target compounds and thus mimic them very well along the analytical procedure (for example, perdeuterated standards used to measure the corresponding native compounds). If more than half of the internal standards and hence of the target analytes are lost during the procedure, the measurement is based on a small fraction of compounds only. In this case, whereas results may appear to be correct, the quantification should not be validated.

Since most solid matrices have strong adsorptive properties, a particular attention was paid to the recovery yields of internal standards in order to both estimate the extraction efficiency and validate the analytical procedure.

3. 1. Silica particles

Three concentrations of PAHs on silica particles (see Table 2, S5, S50, S500) were extracted by fMAE (solvent = dichloromethane) and PFE (solvent = dichloromethane, temperature = 100 °C, pressure = 100 bars, 1 static cycle of 8 minutes). For both techniques, repeatability was very good and concentrations values were in excellent agreement for the two measurements (see Figure 3). Results were also close to the theoretical concentrations presented in Table 2. Furthermore, internal standards recovery yields were between 80 and 110 % for all samples with both extraction techniques, except for the perdeuterated phenanthrene, whose recovery yield in blank and S5 samples was about 70 %. Indeed, native and perdeuterated phenanthrene, are the most volatile PAHs in the mixture, and may be lost partly during the extract concentration step. Moreover, the quantities of internal standards were adjusted to the quantity of target compounds in the sample in order to improve the quantification. Thus, they are lower in the blank and in S5 than in the other samples. Therefore, the quantity of phenanthrene lost during the procedure represents a more important fraction of the total quantity of phenanthrene introduced in the blank and S5

(about 15 ng) than in the other samples (about 150 ng for S50 and 1,5 µg for S500). The values for perdeuterated phenanthrene recovery yield (70 %) were yet considered as satisfactory for a good quantification.

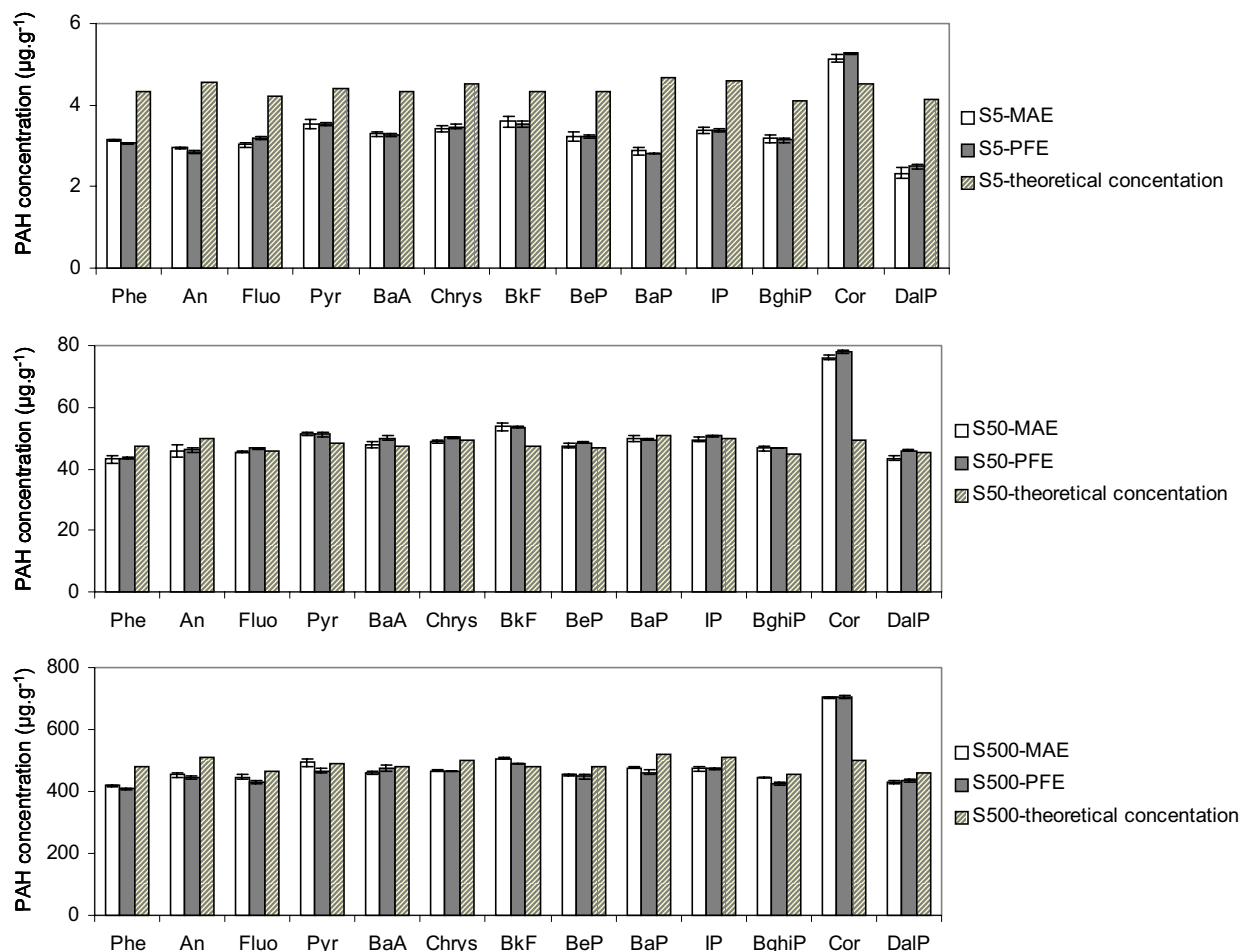


Figure 3. Concentrations measured for PAH-coated silica particles at three concentrations (S5, S50 and S500), $n = 3$ and error bars represent \pm one standard deviation.

The chromatogram backgrounds of the samples extracted with fMAE were much cleaner than those extracted with PFE. This may be due to compounds released by the cellulose filter in the PFE cell. There is apparently no other difference between the two procedures for the measurement of PAHs adsorbed on silica particles, and in both cases, nearly 100 % of the target compounds are extracted. Both extraction techniques can be used to perform analysis of PAHs adsorbed on silica particles.

3. 2. Graphite particles

3. 2. 1. fMAE and PFE comparison

Similarly to the work carried out in the case of silica particles, three concentrations of PAHs adsorbed on graphite particles (see Table 2, G5, G50, G500) were extracted by fMAE (solvent = dichloromethane) and PFE (solvent = dichloromethane, temperature = 100 °C, pressure = 100 bars, 1 static cycle of 8 minutes). The results differ considerably whether PAHs are adsorbed on silica or on graphite particles (see Figure 3 and Figure 4). Indeed, graphitic structures being very close to PAH structures, PAH-graphite interactions are stronger than the interactions occurring between PAHs and silica.

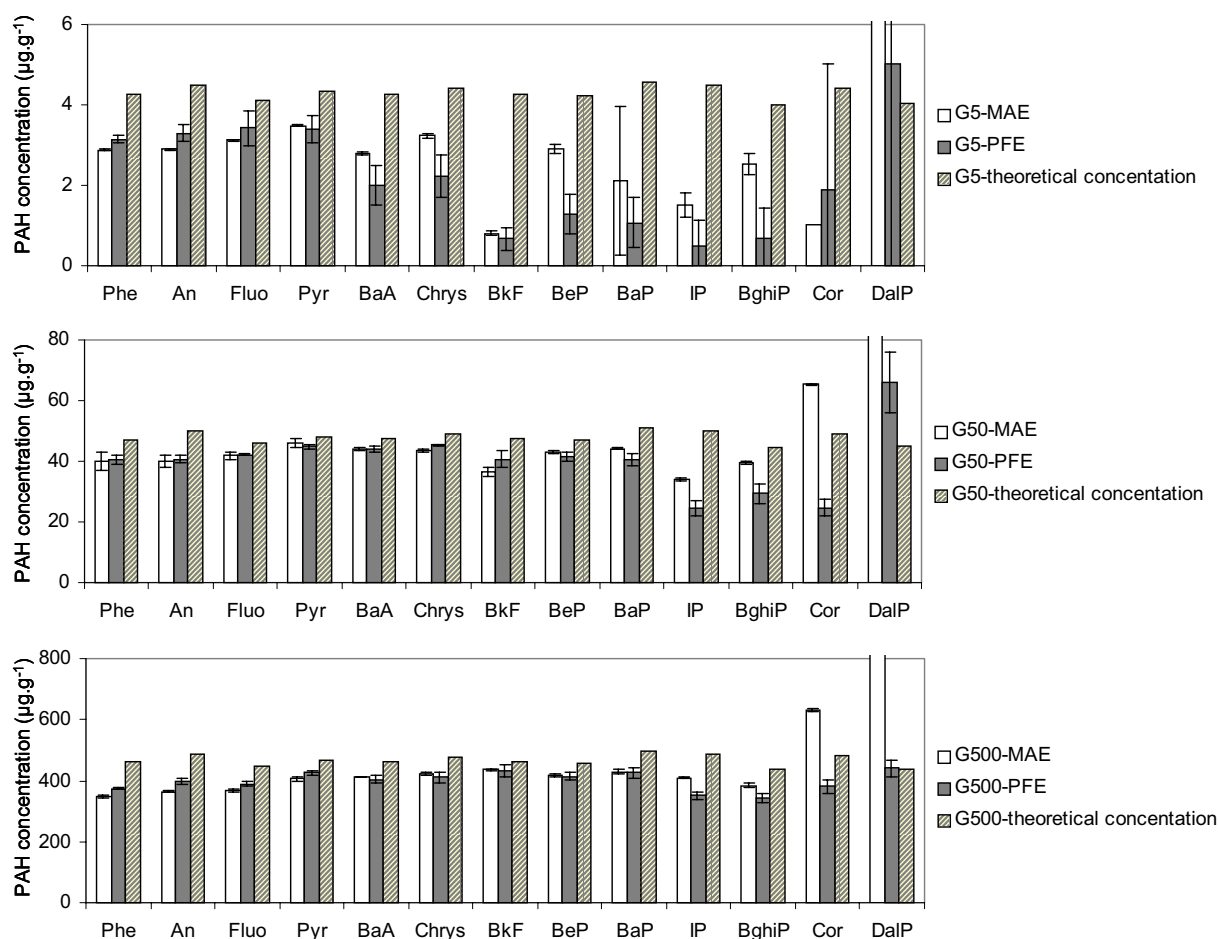


Figure 4. Concentrations measured for PAH-coated graphite particles at three concentrations (G5, G50 and G500), $n = 3$ and error bars represent \pm one standard deviation.

Internal standard recovery yields for the blanks extracted with both techniques are very similar and values ranges between 75 and 105 %. Again, only perdeuterated phenanthrene had a recovery yield of 65 % for the same reasons as those described in the previous section. These results prove that the loss of compounds along the two different analytical procedures is similar and negligible. Therefore, in the case of samples, any additional loss of internal standards will be due only to loss along the extraction step, probably caused by internal standard adsorption on the matrix.

For the three samples G500, G50 and G5, and for both techniques, it was more difficult to extract PAHs with higher molecular weight, showing that these molecules exhibit stronger interactions with the surface. For example, the perdeuterated phenanthrene recovery yield was about 80 % for G50 particles extracted with fMAE, whereas the perdeuterated benzo[ghi]perylene and coronene recovery yields dropped to 30 % and 5 % respectively (Figure 5). As a matter of fact, the interactions between graphite and particle-bounded PAHs are essentially caused by interactions between delocalised π -electrons from PAHs and graphene plans. Thus, interactions are stronger when the number of electrons is higher, such as for large PAH molecules. Moreover, a higher molecular weighted PAH molecule has a lower vapour pressure [1]. Thus, a larger PAH, or more precisely, a PAH with a lower vapour pressure, tends to be re-adsorbed after extraction - or less desorbed - more readily than a smaller PAH.

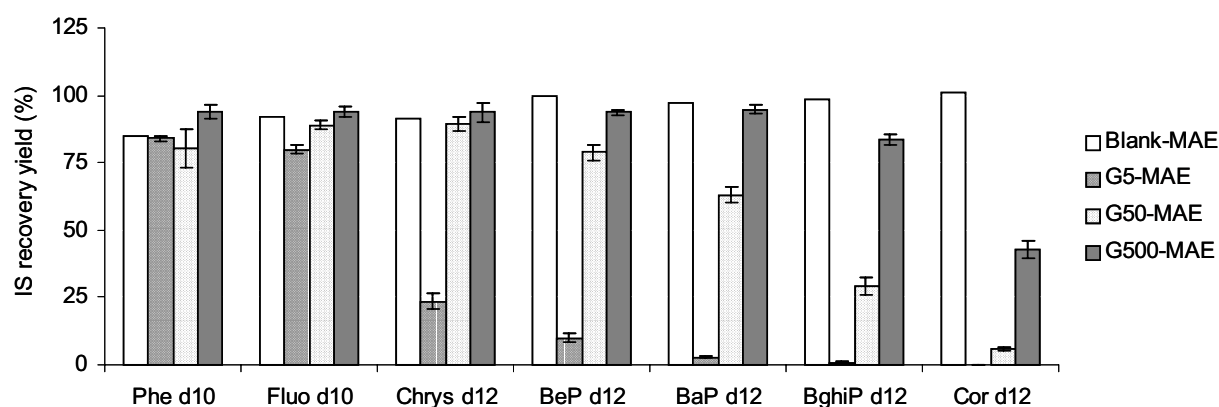


Figure 5. Internal standard recovery yields for microwave-assisted extraction of PAHs adsorbed on graphite particles, $n = 3$ and error bars represent \pm one standard deviation.

In addition, for both methods (fMAE and PFE), the loss of internal standards was more important for G5 than for G50 and also more important for G50 than for G500. Indeed, when particulate PAH concentration increases, the number of active sites, free for potential internal standard adsorption, decreases and the quantity of internal standards introduced with the sample increases in the mean time.

By comparing internal standard recovery yields for the same samples (G5, G50, or G500) but extracted with two different techniques, it appears that PFE is equivalent or more efficient than fMAE for graphite-associated PAHs, since perdeuterated PAHs recovery yields were higher with PFE. As an example, it can be reported here that perdeuterated benzo[ghi]perylene recovery yield was of 30 % for the extraction of G50 using fMAE, whereas 80 % of this standard could be recuperated after the extraction of G50 using PFE (see Figure 5 and Figure 6).

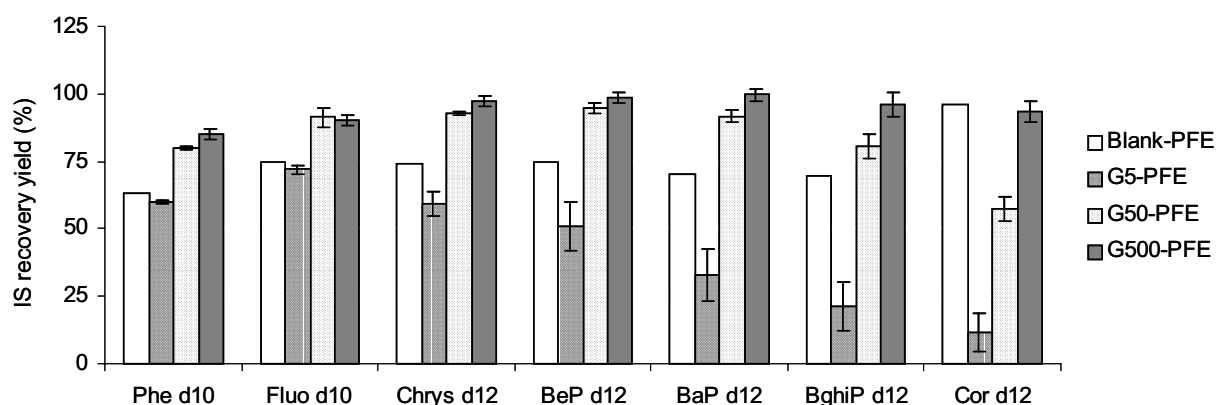


Figure 6. Internal standard recovery yields for pressurised fluid extraction of PAHs adsorbed on graphite particles. N = 3 and error bars represent \pm one standard deviation.

Furthermore, the lower the concentration of PAH on graphite particles was, the higher the discrepancy between the two procedures was. Indeed, for G500, internal standard recovery yields were higher than 85 % for all perdeuterated PAHs and for both methods, except for the perdeuterated coronene. For this last standard, the recovery yield was 45% with focused microwave-assisted extraction, whereas it was 95% with pressurised fluid extraction. This discrepancy highlights the difference in the extraction efficiency between the two methods. For G5, with both techniques, quantification could be performed only for phenanthrene, anthracene, fluoranthene and pyrene, since perdeuterated phenanthrene and fluoranthene only had recovery yields higher than 70%. Perdeuterated chrysene is the lowest molecular

weighted internal standard after perdeuterated fluoranthene, and its recovery yield was only of 25 % using fMAE whereas it was nearly 60 % using PFE (see Figure 5. and Figure 6.). Again, it appears that the recovery yields were much lower when extraction was performed with fMAE than with PFE.

3. 2. 2. Optimisation of PFE

Twelve tests were carried out on G5, as this sample was the most difficult to extract, in order to optimise the PFE parameters (see Table 4.).

Table 4

Parameters tested for the optimisation of G5 pressurised fluid extraction (flush = 60 % volume)

N° method	Solvent	Temperature (°C)	Pressure (bars)	Nb static cycles (duration = 8 minutes)
1	dichloromethane	100	100	1
2	dichloromethane	100	100	2
3	dichloromethane	100	130	1
4	dichloromethane	100	130	2
5	dichloromethane	130	100	1
6	dichloromethane	130	100	2
7	dichloromethane	130	130	1
8	dichloromethane	130	130	2
9	toluene	100	100	1
10	toluene	130	130	2
11	toluene	160	160	2
12	toluene	185	160	2

While keeping dichloromethane as extraction solvent, and raising temperature, pressure, number of static cycles, internal standard recovery yields were improved only for perdeuterated phenanthrene and fluoranthene (see Figure 7) and no significant difference in the measured concentrations of native PAHs was observed. However, some major differences appeared when dichloromethane was changed to toluene. Perdeuterated benzo[e]pyrene recovery yield increased from 20 % to 80 % when extracting G5 with the

same PFE parameters (temperature = 100 °C, pressure = 100 bars, 1 static cycle of 8 minutes), but changing the solvent (see Figure 7). Toluene was recommended in the literature [8,45,51-53] to be the best solvent to extract PAHs when strongly bounded to solid matrices: sewage sludges [8], sandy soil [45], contaminated soil [53], bituminous coal fly ash [53]. All internal standard recovery yields were largely improved with this solvent leading to a better quantification of the analytes. Indeed, toluene apolarity is well adapted to PAH apolarity, and complexation based on specific interactions of PAHs with electron acceptors, such as toluene, may occur during the extraction [8]. The two last experiments with toluene did not show better recovery yields compared to those obtained with method n°9 (extraction solvent = toluene, temperature = 130 °C, pressure = 130 bars, 2 static cycles of 8 minutes, flush = 60 % volume) and recovery yield standard errors were even higher when increasing temperature and pressure values beyond those of method n°9. Therefore, method n°9 conditions were selected to extract PAHs from G5. In these conditions all the PAHs could be quantified properly when adsorbed on G5, except coronene and dibenzo[a,l]pyrene since perdeuterated coronene recovery yield was only 30 %.

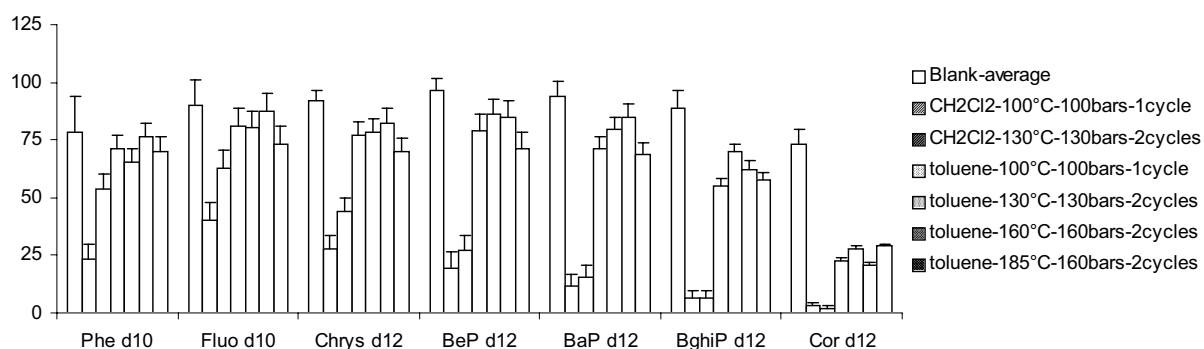


Figure 7. Internal standard recovery yields for G5 analysis with different PFE methods. N = 3 and error bars represent \pm one standard deviation. Blank-average was calculated by averaging the 6 blank internal standard recovery yields, obtained with the 6 different extraction methods.

Finally, G5 extraction in toluene was also performed with fMAE. As seen with PFE, extracting PAHs in toluene instead of dichloromethane improved considerably the internal standard recovery yields. However, the recovery yields for fMAE were still lower than those obtained with PFE (method n°9), especially for perdeuterated benzo[ghi]perylene and coronene. These internal standard recovery yields were respectively of 25 % and 3 % for fMAE and 70 % and 30 % for PFE (Figure 8).

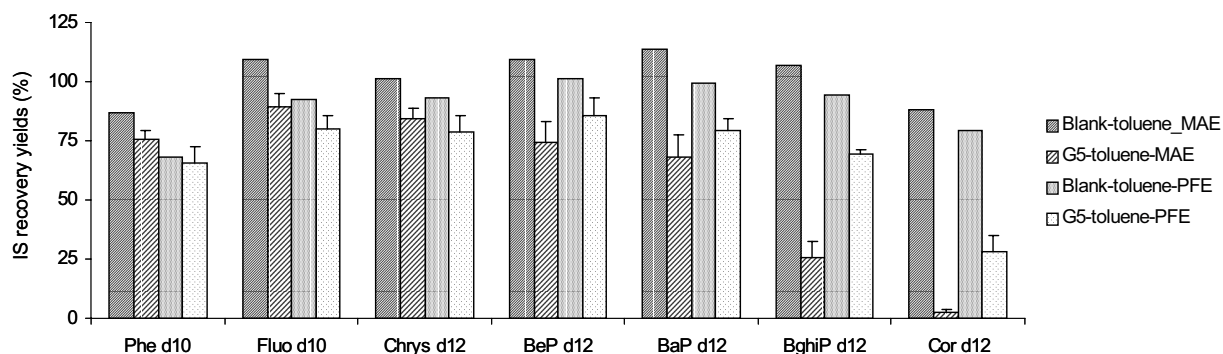


Figure 8. Internal standard recovery yields for G5 extracted in toluene by fMAE and PFE.

3. 3. Natural particles

Lundstedt et al. [47] reported that extraction methods validated with fresh spiked samples may be less efficient on real aged samples. The sample aging is due to the temporal evolution of the interactions between the matrix and the analytes. Therefore, even perdeuterated standards, which may be partly lost by adsorption on the solid matrix, may not mimic properly the target compounds, adsorbed on the matrix for a longer time. The use of a certified material with similar physico-chemical properties to those of the sample of interest, is thus required to validate completely an analysis [47].

Urban dust (SRM 1649a) and diesel exhaust (SRM 2975) were extracted both with fMAE and PFE techniques. Similarly to the work carried out by Letellier et al. [40], PAH quantification was in good agreement with certified values for both matrices extracted in dichloromethane with fMAE (see Table 5). In this case, internal standard recovery yields were between 70 and 110 % for the urban dust extract, but varied between 10 and 80 % for the diesel exhaust extract, with values lower than 50 % for perdeuterated benzo[ghi]perylene and coronene. Using PFE method n°9, internal standard recovery yields were not as repeatable as they were with fMAE. Indeed, for both reference materials, the recovery yields standard errors were usually lower than 10 % for fMAE whereas they were about or even higher than 20 % for PFE. However, PFE internal standard recovery yields were equivalent to those obtained with fMAE for the urban dust extract, and considerably higher for the diesel exhaust extract (Figure 9). If PFE did not improve the quantification for PAHs in urban dust (SRM 1649a), this technique was useful to properly quantify PAHs in diesel exhaust (SRM 2975), since recovery yields were higher than 70 % for all internal standards. Method n°9 conditions were not as drastic as those reported by Turrio-Baldassarri et al. [51] (extraction solvent = toluene, temperature = 195°C, pressure = 152 bars, 2 static cycles of 20minutes) for the analysis of another PAH-certified diesel exhaust material (SRM 1650).

Table 5

Concentrations measured for the analyses of PAH-certified particles

PAH	SRM 1649a Certified values	SRM 1649a CH ₂ Cl ₂ MAE ^a	SRM 1649a Toluene PFE ^b	SRM 2975 Certified values	SRM 2975 CH ₂ Cl ₂ MAE ^a	SRM 2975 Toluene PFE ^b
Phe	4,14 ± 0,37	3,1 ± 0,3	5,5 ± 2,4	17,0 ± 2,8	14,1 ± 0,1	15,9 ± 2,5
An *	0,432 ± 0,082	0,35 ± 0,03	1,0 ± 0,4	0,038 ± 0,008	0,001 ± 0,005	0,1 ± 0,4
Fluo	6,45 ± 0,18	5,6 ± 0,4	6,4 ± 0,4	26,6 ± 5,1	23,8 ± 0,2	25,1 ± 0,6
Pyr	5,29 ± 0,25	4,6 ± 0,4	5,4 ± 0,3	0,90 ± 0,24	0,62 ± 0,02	0,8 ± 0,2
BaA	2,208 ± 0,073	2,2 ± 0,2	2,6 ± 0,1	0,317 ± 0,066	0,188 ± 0,004	0,43 ± 0,02
Chrys+Tri	4,406 ± 0,114	3,8 ± 0,2	4,4 ± 0,2	9,78 ± 0,36	9,3 ± 0,2	10,2 ± 0,5
BbF+BjF+BkF	9,863 ± 1,071	8,8 ± 0,6	10,5 ± 1,0	12,998 ± 3,786	11,5 ± 0,2	14,9 ± 0,3
BeP	3,09 ± 0,19	2,8 ± 0,2	3,09 ± 0,04	1,11 ± 0,10	1,02 ± 0,01	1,3 ± 0,1
BaP	2,509 ± 0,087	2,2 ± 0,2	2,3 ± 0,1	0,0522 ± 0,0053	0,039 ± 0,005	0,13 ± 0,01
IP *	3,18 ± 0,72	3,5 ± 0,2	3,9 ± 0,1	1,4 ± 0,2	0,82 ± 0,01	1,16 ± 0,03
BghiP	4,01 ± 0,91	3,4 ± 0,2	3,9 ± 0,1	0,498 ± 0,044	0,30 ± 0,02	0,49 ± 0,03
Cor *		3,5 ± 0,2	4,7 ± 0,1	1,1 ± 0,2	2,6 ± 0,2	2,9 ± 0,3
DalP		1,3 ± 0,1	1,6 ± 0,3		0,6 ± 0,1	0,9 ± 0,5

* Concentration values for these PAHs are not certified but given as reference values by NIST, because either the results have not been confirmed by an independent analytical technique or the agreement amongst results from multiple methods was insufficient for certification [34,35].

^a Microwave-assisted extractions were carried out in dichloromethane, power = 30 W, time = 10 minutes.

^b Pressurised fluid extractions were carried out with method n°9 parameters (solvent = toluene, temperature = 130 °C, pressure = 130 bars, 2 static cycles of 8 minutes, flush = 60 % volume).

According to internal standard recovery yields, urban dust and diesel exhaust behave quite similarly to silica particles and graphite respectively. Urban dust is a complex particle mixture containing a certain amount of mineral particles. Thus, the similarity between the internal standard recovery yields obtained for silica and urban dust particles could be explained by the fact that the interactions occurring between PAHs adsorbed on urban dust may be partly similar to those occurring between PAHs and silica particles. However, this explanation should be viewed with caution, considering the high heterogeneity of urban dust material.

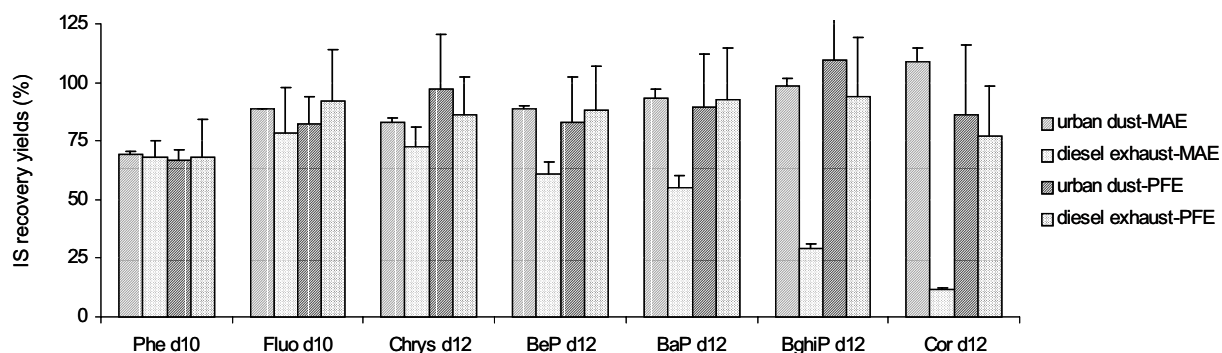


Figure 9. Internal standard recovery yields for the analysis of urban dust (SRM 1649a) and diesel exhaust (SRM 2975) by fMAE (dichloromethane) and PFE (toluene, method n°9).

Graphite and diesel exhaust particles also show similarities in internal standard recovery yields, probably due to the high elemental carbon content of these two materials. Nevertheless, PAHs were more difficult to extract from graphite than from diesel exhaust particles, suggesting that, similarly to the results obtained by Turrio-Baldassarri et al. [51], PAHs were more difficult to extract when bounded to particles with a low content of soluble fraction (like graphite) than to particles with a higher content of soluble fraction (like diesel exhaust). The presence of relevant amount of soluble organic compounds on the particles may contribute to the extraction process of PAHs, probably by modifying the polarity at the solvent-particle interface [51].

4. Conclusions

In the present work, the differences in efficiency between fMAE and PFE as well as the limits of these techniques were highlighted by comparing the extraction of PAHs adsorbed on different types of matrices, and particularly by the study of PAHs adsorbed on graphite particles. Results showed that for the same solvent and with optimised parameters, fMAE extracts were cleaner and that the repeatability was better. But PFE was more efficient than fMAE to extract PAHs when strongly bounded to particles, such as graphite. Moreover, it was observed that extraction efficiency was influenced not only by the nature of particles (mineral or organic), the structure of the PAHs and their particulate concentrations, but also by the amount of organic soluble compounds on the particles. Finally, PFE was validated with two PAH-certified material analyses.

fMAE and PFE provide good reproducibility, security, as well as low time and solvent consumption and both techniques may give similar efficiency (except for very particular matrices such as graphite) once all parameters have been optimised. Nevertheless, the recovery efficiency is not the only relevant criterion to be considered to assess an extraction method. The selectivity of the extraction, especially in the case of complex matrices, the possibility to extract different fractions of the target compounds as a function of the interactions strength and the capacity to distinguish the fraction available for chemical oxidation or for bio-degradation from the total amount of target compounds associated to the matrix, are some other major concerns that will be examined in the future.

Acknowledgements

The authors wish to thank the PRIMEQUAL Programme of the French Ministry of Ecology and Sustainable Development, the CNRS and the Aquitaine Region for their financial support. Dr. Lamotte is also gratefully acknowledged for providing some standard PAHs.

References

- [1] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts Jr., in *Atmospheric Chemistry, Fundamentals and Experimental Techniques*. John Wiley and Sons, Wiley-Interscience, USA, 1986.
- [2] G. P. Brasseur, J. J. Orlando, G. S. Tyndall, in *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Oxford University Press, NY, USA, 1999, p. 530-534.
- [3] J.G. Calvert, R. Atkinson, K. H. Becker, R. M. Kamens, J. H. Seinfeld, T. J. Wallington, G. Yarwood, in *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons*. Oxford University Press, New York, NY, USA, 2002, p.338.
- [4] A. R. Ravishankara, *Science*, 276 (1997) 1058.
- [5] L. H. Keith, W. A. Telliard, *Environ. Sci. Technol.*, 13 (1979) 416.
- [6] Soxhlet F., *Dingers Polytech.*, 232 (1879) 461.
- [7] V. Flotron, J. Houessou, A. Bosio, C. Delteil, A. Bernond, V. Camel, *J. Chrom.A*, 999 (2003) 175.
- [8] C. Miège, J. Dugay, M. C. Hennion, *J. Chrom. A*, 995 (2003) 87.
- [9] J. D. Berset, M. Ejem, R. Holzer, P. Lischer, *Analytica Chimica Acta*, 383 (1999) 263.
- [10] B. Kaufmann, P. Christen, *Phytochem. Anal.*, 13 (2002) 105.
- [11] H. J. Vandenburg, A. A. Clifford, K. D. Bartle, J. Carroll, I. D. Newton, *Analyst*, 124 (1999) 397.
- [12] S. B. Hawthorne, C. B. Grabanski, E. Martin, D. J. Miller, *J. Chrom. A*, 892 (2002) 421.
- [13] O. Zuloaga, N. Etxebarria, L. A. Fernandez, J. M. Madariaga, *Trends in analytical chemistry*, 17 (1998) 642.
- [14] N. Saim, J. R. Dean, Md. P. Abdullah, Z. Zakaria, *J. Chrom. A*, 791 (1997) 361.
- [15] V. Camel, A. Tambuté, M. Caude, *Analisis*, 20 (1992) 503.
- [16] S. Morales-Muñoz, J. L. Luque-Garcia, M. D. Luque de Castro, *J. Chrom. A*, 978 (2002) 49.
- [17] R. Ong, S. Lundstedt, P. Haglund, P. Marriott, *J. Chrom. A*, 1019 (2003) 221.
- [18] J. Pryček, M. Ciganeck, Z. Šimek, *J. Chrom. A*, 1030 (2004) 103.
- [19] J. H. Kim, J. K. Moon Q. X. Li, J. Y. Cho, *Analytical Chimica Acta*, 498 (2003) 55.
- [20] J. Pörschmann, J. Plugge, R. Toth, *J. Chrom. A* 909 (2001) 95.
- [21] A. Alebić-Juretić, T. Cvitaš, L. Klasinc, *Environ. Sci. Technol.*, 24 (1990) 62.
- [22] A. L. Goodman, G. M. Underwood, V. H. Grassian, *J. Phys. Chem A*, 103 (1999) 7217.
- [23] F. Hanisch, J. N. Crowley, *J. Phys. Chem A*, 105 (2001) 3096.
- [24] W. Estève, H. Budzinski, E. Villenave, *PAC*, 23 (2003) 441.
- [25] A. Chabas, R. A. Lefèvre, *Atmospheric Environment*, 34 (2000) 225.
- [26] G. M. Afeti, F. J. Resch, *Atmospheric Environment*, 34 (2000) 1273.

- [27] D. J. Lary, D. E. Shallcross, R. Toumi, *J. Geophys. Res.*, 104 (1999) 15929.
- [28] S. K. Friedlander, in K. E. Gubbins (Editor) *Smoke, Dust and Haze, Fundamentals of Aerosol Dynamics*, Oxford University Press, New York, NY, USA, 2000.
- [29] D. B. Kittelson, *J. Aerosol Sci.*, 29 (1998) 575.
- [30] T. Hanai, *J. Chrom. A*, 1030 (2004) 13.
- [31] W. Estève, PhD thesis, *Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques sur des particules carbonées d'intérêt atmosphérique : Développements analytiques, cinétiques et mécanistique*, University Bordeaux 1, 2002 .
- [32] W. A. Korfmacher, D. F. S. Natusch, D. R. Taylor, E. L. Wehry, G. Mamantov, in P.W. Jones, P. Leber (Editors), *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*. Ann Arbor Science Publishers, MI, 1979.
- [33] T. D. Behymer, R. A. Hytes, *Environ. Sci. Technol.*, 19 (1985) 1004.
- [34] W. E. May, N. M. Trahey, Certificate of Analysis Standard Reference Material® 1649a, Gaithersburg, MD, 31 January 2001.
- [35] W. E. May, N. M. Trahey, Certificate of Analysis Standard Reference Material® 2975, Gaithersburg, MD, 7 november 2000.
- [36] D. Lane, S. W. D. Jenkins, *Polynucl. Arom. Hydrocarbons: Chem., Charat. Carcinog.*, Int. Symp. 9th, 1986, p.437.
- [37] M. Letellier, H. Budzinski, *Analisis*, 27 (1999) 259.
- [38] C. Demesmay, M. Olle, *Spectra Analyse*, 175 (1993) 27.
- [39] S. Dupeyron, P. M. Dudermeil, D. Couturier, *Analisis*, 25 (1997) 286.
- [40] M. Letellier, PhD thesis, *Extraction assistée par micro-ondes de contaminants organiques dans les matrices environnementales*, University Bordeaux 1, 1998.
- [41] B. E. Richter, B. A. Jones, J. L. Ezzell, N. L. Porter, N. Avdalovic, C. Pohl, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 1033.
- [42] L. Ramos, E. M. Kristenson, U. A. Th Brinkman, *J. Chrom. A*, 975 (2002) 3.
- [43] Dionex Technical Note 207.
- [44] US Environmental Protection Agency (EPA) Method 3545A, Pressurised Fluid Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste, EPA SW-846, US Government Printing Office (GPO), Washington, DC, 1994.
- [45] A. Hubert, K.-D. Wenzel, M. Manz, L. Weissflog, W. Engewald, G. Schüürmann, *Anal. Chem.*, 72 (2000) 1294.
- [46] M. M. Schantz, J. J. Nichols, S. A. Wise, *Anal. Chem.*, 69 (1997) 4210.
- [47] S. Lundstedt, B. van Bavel, P. Haglund, M. Tysklind, L. Öberg, *J. Chrom. A*, 883 (2000) 151.
- [48] K-D. Wenzel, A. Hubert, M. Manz, L. Weissflog, W. Engewald, G. Schüürmann, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 4827.

- [49] A. F. L. Godoi, K. Ravindra, R. H. M. Godoi, S. J. Andrade, M. Santiago-Silva, L. Van Vaeck, R. Van Grieken, *J. Chrom. A*, 1027 (2004) 49.
- [50] B. E. Richter, *J. Chrom. A*, 874 (2000) 217.
- [51] L. Turrio-Baldassarri, C. L. Battistelli, A. L. Iamiceli, *Anal. Bioanal. Chem.*, 375 (2003) 589.
- [52] L. Ramos, J. J. Vreuls, U. A. Th. Brinkman, *J. Chrom. A*, 891 (2000) 275.
- [53] E. Björklund, T. Nilsson, S. Bøwadt, *Trends in Anal. Chem.*, 19 (2000) 434.
- [54] ASE[®] 200 Accelerated Solvent Extraction Operator's Manual, Document No 031149, Revision 04, December 1999, Dionex SA, Voisins le Bretonneux, France.

Kinetic Study of the Reactions of NO₂ with Polycyclic Aromatic
Hydrocarbons Adsorbed on Silica Particles

Etude cinétique des réactions du dioxyde d'azote (NO₂) avec 13
hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés sur des
particules de silice

Emilie Perraudin, Hélène Budzinski, Eric Villenave

Article soumis à Atmospheric Environment

Résumé

Ce travail expérimental a eu pour objet l'étude cinétique des réactions du radical NO_2 avec 13 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules de silice. Les réactions ont été étudiées dans un réacteur à écoulement, adapté aux réactions gaz/solide, à 295 K, et à l'obscurité. La mesure des constantes de vitesse est basée sur le suivi de la concentration en HAP particulaire en fonction du temps d'exposition à l'oxydant. Les HAP ont été extraits par la technique d'extraction assistée par micro-ondes focalisées et les analyses ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les constantes de vitesse mesurées varient, selon la structure du HAP, entre 1.4×10^{-3} et $4 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, pour une concentration en NO_2 de $1.5 \times 10^{12} \text{ molécules.cm}^{-3}$. Le benzo[a]pyrène est le plus réactif des HAP étudiés avec un temps de vie de quelques minutes seulement dans des conditions d'atmosphère polluée. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus précédemment pour des particules carbonées permet de conclure que la réactivité des HAP à l'interface gaz/solide dépend de la nature des particules.

Abstract

This experimental work deals with the kinetic study of the reactions of nitrogen dioxide radical with tri- to hexa-aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles. Measurements were performed using a flow-tube, at 295 K, in the absence of light. PAHs were extracted from particles by focused microwave extraction and analyses were performed using gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS). Rate constants varied from 1.4×10^{-3} to $4 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, depending on the structure of the PAH, for NO_2 concentration of $1.5 \times 10^{12} \text{ molécules.cm}^{-3}$. Benzo[a]pyrene was the most reactive, with a lifetime regarding NO_2 of a few minutes in polluted air conditions. The comparison of these results with those previously reported for carbonaceous particles leads to the conclusion that gas/solid interface reactivity of PAHs depends on the nature of the particle.

1. Introduction

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous environmental contaminants. In the atmosphere, they are mainly released as by-products of organic matter and fossil fuel incomplete combustion. The total global atmospheric emission of PAHs was roughly estimated to 0.001-0.02 Tg C.yr⁻¹ and about 90% of PAH emissions are anthropogenic (Calvert et al., 2002). PAH studies became of major interest, when benzo[a]pyrene was discovered to be carcinogenic in 1955 (Kennaway, 1955). Since then, sixteen PAHs were designated as priority pollutants by US EPA (Keith and Telliard, 1979). Because of their low vapour pressure, PAHs are partitioned in the atmosphere between the gas and solid phases. Low molecular weight compounds exist mainly in the gas phase, whereas PAHs bearing five fused rings or more are predominately adsorbed onto particulate matter (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986).

Combustion, erosion and condensation are some of the major sources for particle emission. These sources can be either natural or anthropogenic. Chemical composition (organic or mineral) and physical properties (size distribution, porosity, specific surface) of the particles depend strongly on their way of formation and a large diversity of particulate matter exists in the atmosphere: soot, ashes, sands, dusts, salts, pollens... Moreover, a particle often results from the coagulation of different types of nuclei, which increases the difficulty to describe it (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986).

Many studies on the atmospheric oxidation of PAHs in the gas phase have been reported in the literature (Arey et al., 1989; Kwok et al., 1994; Bunce et al., 1997; Brubaker and Hites, 1998). Particulate PAH photodegradation has been investigated for 20 years (Valerio and Lazzarotto, 1985; Korfmacher et al., 1979; Barbas et al., 1996; Behymer and Hites, 1985, Behymer and Hites, 1988; Kamens et al., 1988). Although various types of particles have been tested (Arens et al., 2001; Alebic-Juretic et al., 1990; Ramdahl and Bjørseth, 1984), there is still a lack of kinetic data concerning heterogeneous chemical reactivity. Moreover, studies of PAH chemical oxidation have often been carried out in indoor or outdoor chambers, where kinetic data and final products could not be independently analysed for one single atmospheric oxidant. Another question arising from environmental particles sampling is the origin of particulate nitro-PAHs (Calvert et al., 2002; Arey et al., 1989; Ciccioli et al., 1996). May these compounds be formed by nitrogen dioxide (NO₂)-initiated oxidation of PAHs, OH-initiated oxidation followed by NO₂ addition, or directly during combustion processes, nitrogen oxides being generated simultaneously with PAHs during pyrolysis ?

The aim of this work was to document the atmospheric fate of particulate PAHs by focusing on the kinetics study of 13 PAH degradation by NO_2 , using a flow-tube adapted to gas/solid reactions. Considering the complexity of natural aerosol, silica was first chosen as a simple model for mineral particles.

2. Experimental

2.1. Silica particles

Silica particles IT70-5 were supplied by Interchim. These particles have been selected because of their well-defined granulometric properties. In the atmosphere, the processes that lead to the emission of inorganic particles are essentially mechanical, like grinding, wind or ice erosion (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986). Therefore, most of the mineral particles are present in the coarse particle mode: 2-10 μm (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986; Chabas and Lefevre, 2000). Afeti and Resch (2000) measured Saharan dust diameter ranging from 1 to 5 μm . According to their certificate of analysis, the silica particles used in this study have an average particle diameter of 5 μm , an average pore diameter of 70 Å, and a specific surface area of 500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

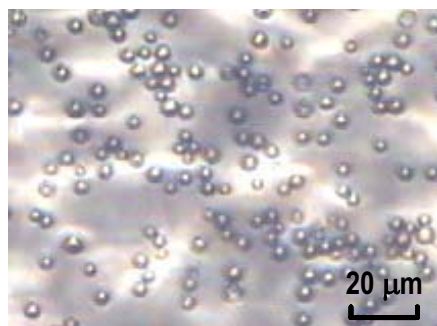


Fig. 1. Optical microscope image of IT70-5 silica particles.

These silica particles have also been chosen for their regular spherical shape (Fig. 1). The AFM (Atomic Force Microscopy) images of a silica particle surface (Fig. 2) illustrate its surface properties. These images were obtained with a Thermo Microscopes Autoprobe CP Research device (Park Scientific Instruments) at atmospheric pressure and at 295 K. The images were performed with a 100 μm scanner, using non-contact mode and a Nanosensors NCL AFM probe.

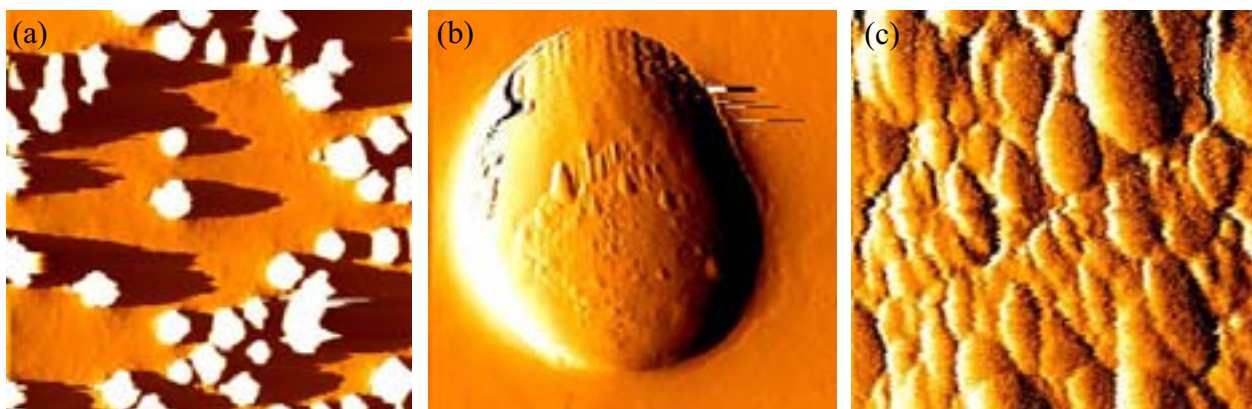


Fig. 2. AFM topographic image of IT70-5 silica particles (non-contact mode, 100 μ m scanner). Images dimensions are (a)70 μ m, (b)6 μ m, (c)0.750 μ m.

The hydrophilic property of silica is a critical point in the particle characterisation. Diffuse reflectance FT-IR spectroscopy was used to evaluate the water present on silica. Water content was quantified by gravimetric measurements before and after water elimination (5 hours of heating at 723 K) and was estimated to account for about 5 % of the total mass of the particle. Moreover, diffuse reflectance FT-IR spectra (Fig. 3) were realised with a Nicolet 870 FT-IR apparatus and data acquisition and treatment (Kubelka-Munk algorithm) were carried out using a specific software (Omnic, Thermo Electron Corporation). These spectra highlighted the presence of different types of silanols (Burneau et al., 1990; Gallas et al., 1991; Muster et al., 2001). For silica particles used in the experiments, $\nu(\text{OH})$ bands of free water at 3400 cm^{-1} , of water hydrogen bonded to the surface at $\sim 3660 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, of strongly interacting vicinal silanols at $3520 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$ and of free from hydrogen bonding silanols (isolated and geminal) at 3745 cm^{-1} were present. However, only $\nu(\text{OH})$ bands of water-free isolated silanols (3747 cm^{-1}) were present for silica particles immediately after water elimination. It was also observed that rehydration of the particles occurs within an hour at room temperature.

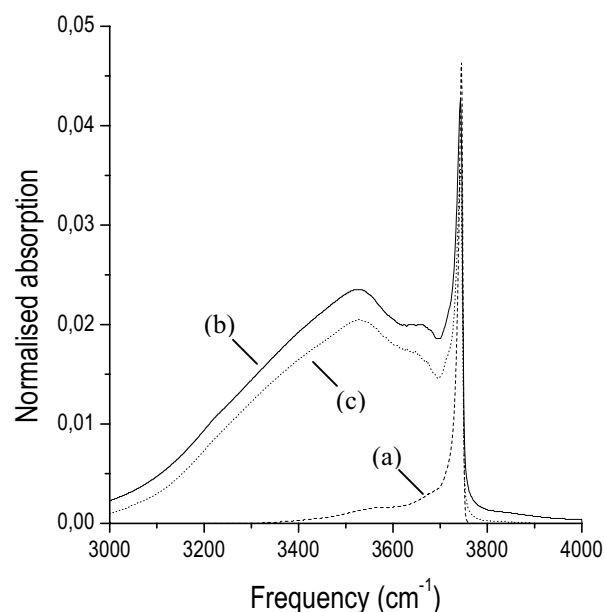















Fig. 3. IT70-5 silica particles FT-IR diffuse reflectance spectra corrected by Kubelka-Munk algorithm : (a) dehydrated silica particles in dehydrated KBr; (b) no dehydrated silica particles in dehydrated KBr; (c) no dehydrated and PAHs coated silica particles in KBr. Background correction was realised with dehydrated KBr only.

2.2. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

The 13 PAHs studied in this work are presented in Table 1. This large range of compounds from tri-aromatic to hexa-aromatic hydrocarbons was selected in order to determine whether the reactivity of a PAH is controlled by its structure. For each weight, at least two isomers were studied, except for coronene (MW = 300 g.mol⁻¹) and dibenzo[a,l]pyrene (MW = 302 g.mol⁻¹).

Table 1
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons used in this study.

Name	Formula	Molecular mass (g.mol ⁻¹)	Purity (%)	Supplier
Phenanthrene		178	99	Sigma-Aldrich
Anthracene		178	98	Labosi
Fluoranthene		202	99	Sigma-Aldrich
Pyrene		202	+99	Fluka
Benzo[a]anthracene		228	99	Sigma-Aldrich
Chrysene		228	+99	Fluka
Benzo[k]fluoranthene		252	98	Sigma-Aldrich
Benzo[e]pyrene		252	99	Sigma-Aldrich
Benzo[a]pyrene		252	97	Sigma-Aldrich
Indeno[1,2,3,cd]pyrene		276	99	Promochem
Benzo[ghi]perylene		276	+99	provided by Dr. Lamotte
Coronene		300	< 95	provided by Dr. Lamotte
.Dibenzo[a,l]pyrene		302	<95	provided by Dr. Lamotte

2.3. Sample preparation and conservation

PAHs were coated on silica particles via liquid-solid adsorption. Silica particles were previously cleaned by ultrasonication in dichloromethane (Ultra resi-analysed JT Baker). A solution of PAHs was prepared by dissolving PAH crystals in dichloromethane and silica particles were introduced in this solution. Solvent was then evaporated slowly by low heating ($T=35^{\circ}\text{C}$) at atmospheric pressure, using a rotary evaporator. Similarly to the work conducted by Esteve et al. on graphite particles (Estève, 2002), the coating yield was nearly 100%. The total PAH concentration represents about 10% of a monolayer. The determination of the concentrations of PAHs adsorbed on silica particles is described in the next section.

Photodegradation of particulate PAHs may occur rapidly depending of the nature of the particle. It appears that photodegradation is more important when PAHs are adsorbed on mineral particles than on carbonaceous ones. Behymer and Hites (1985) observed that PAHs were photodegraded more rapidly on white (and mineral) particles than on black (and carbonaceous) particles (Behymer and Hites, 1988). In order to avoid any photodegradation, all the particles were conserved in the dark, at room temperature, in amber glass flasks. Moreover, they were kept under nitrogen (N_2 99.995+ % purity, Linde Gas) to avoid any potential chemical oxidation.

2.4. Analytical procedure

Concentrations of PAHs adsorbed on silica particles were measured using internal standard quantification. Internal standards were quantified by syringe standards introduced at the end of the procedure. All standards used in this work are presented in Table 2. Perdeuterated phenanthrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[e]pyrene, benzo[a]pyrene, benzo[ghi]perylene and coronene were supplied by Cambridge Isotope Laboratories, whereas perdeuterated fluoranthene, pyrene and chrysene were supplied by MSD Isotopes. The isotopic purity was 98% D atom, except for perdeuterated coronene of which the purity was 97% D atom. Tetratriacontane (98%, Sigma-Aldrich) was used as syringe standard for perdeuterated coronene as there was no perdeuterated PAH available with an equivalent molecular weight.

Table 2

List of the studied PAHs with corresponding internal and syringe standards used for quantification.

PAHs	Internal standards	Syringe standards
Phenanthrene	Phenanthrene-d10	Pyrene-d10
Anthracene		
Fluoranthene		
Pyrene	Fluoranthene-d10	
Benzo[a]anthracene	Chrysene-d12	Benzo[b]fluoranthene-d12
Chrysene		
Benzo[k]fluoranthene	Benzo[e]pyrene-d12	
Benzo[e]pyrene		
Benzo[a]pyrene		
Indeno[1,2,3,cd]pyrene	Benzo[ghi]perylene-d12	
Benzo[ghi]perylene		
Dibenzo[a,l]pyrene	Coronene-d12	Tetratriacontane
Coronene		

Internal standards were introduced at the beginning of the procedure and the quantity added to the particles was controlled by gravimetry. Then PAHs were extracted from particles by focused microwave assisted extraction (Microdigest 301, Prolabo). The complete extraction procedure was detailed by Letellier (1998) and Budzinski et al. (1999). About 5 mg of coated particles were extracted in 25 mL of dichloromethane at 30 W during 10 minutes. The extract was then filtered on glasscotton (VWR). Dichloromethane was evaporated and changed to iso-octane (2,2,4-trimethyl pentane, HPLC grade, Scharlau) under nitrogen stream (N₂ 99.995+ % purity, Linde Gas) and low heating (T=35°C). Finally, syringe standards were added to the sample for the quantification of the internal standards (see Table 2). This double quantification allows to check that internal standards and therefore native PAHs are not lost all along the analytical procedure.

Sample analyses were performed by gas chromatography coupled to mass spectrometry, using a system coupling an HP model series 6890 Gas Chromatograph with an HP model 5973 mass selective detector (Agilent Technologies). The column was a 30 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μ m film thickness HP 5MS, Hewlett Packard. 1 μ L of each sample was introduced via pulsed splitless mode injection (purge flow = 60 mL.min⁻¹, purge time = 1 min, 25 psi pulse during 60 s). The PTV injector temperature was 270°C, and the oven temperature was held at 90°C during 2 minutes, then programmed from 90°C to 330°C at a rate of 10°C.min⁻¹ and held at 330°C during 5 minutes. Helium (He 99.9999+ % purity, Linde Gas) was used as carrier gas at a constant flow of 1 mL.min⁻¹. The interface temperature was kept at 280°C during analysis. Ionisation was realised by electron impact (70 eV) and mass detection was performed in selected ion monitoring (SIM) mode, (dwell time = 50 ms, number of cycles per second = 1.09 and electron multiplier voltage = 1300 \pm 50 V). The ion molecular masses were chosen to detect PAHs, perdeuterated PAHs and tetratriacontane.

A calibration solution was prepared with non-deuterated PAH standards solution, internal standards solution and syringe standards solution. This solution was injected before each analysis sequence and about every ten samples in order to calculate the PAH response factors with respect to their deuterated standards as well as the internal standard response factors with respect to the syringe standards. The response factor values varied between 0.80 and 1.10. The injections were carried out only if the conditions required for the analysis were fulfilled, the calibration solution being used also to check and monitor the conditions of the chromatographic and detection systems.

2.5. Reaction system

The particulate PAH exposure to gaseous nitrogen dioxide (NO₂) was realised in a flow-tube. The set-up was already described before by Estève (2002), therefore only the main experimental parameters will be reported here. About 5mg of particles were placed using a sieve (45 mm diameter, 100 μ m, Sigma-Aldrich) on a glass fiber filter (QF/F 47 mm diameter, Whatman) previously cleaned by ultrasonication in dichloromethane and heated at 723 K. Silica particles were weighted before and after reaction with a calibrated balance (TR-64, Denver Instrument Company). Balance mass precision is \pm 0.1mg, which corresponds to about 2 % of the sample mass. NO₂ (5 % NO₂ in Helium 99.995 % purity, Alphagaz) was supplied by Air Liquide and diluted at the required concentration in Helium (99.9999 % purity, Messer) using FC 260 and FC 2900 mass flow controllers (Mykrolis).

Reactions were performed in darkness. Total pressure was held at 240 ± 15 Pa during reaction by a two stages primary pump (T2060, Alcatel). Pressure was measured by a capacitive gauge (Barocel 600, 0-10 Torr, Edwards). Total flow in the reactor was approximately $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Three different NO_2 concentrations were used for experiments: 1.5×10^{12} , 10×10^{12} and 100×10^{12} molecules. cm^{-3} .

2.6. Pseudo-first order conditions



The NO_2 incoming flow was controlled and, as loss on walls was negligible, NO_2 partial pressure before reaching the sample was equal to the value set by the flow mass controller (taking into account the dilution in helium flow).

Since, NO_2 could be lost on silica surface, either glass-fibre filter or particle, or on water adsorbed on silica, the choice was made to follow the PAH concentration versus time instead of NO_2 concentration. Goodman et al. (1999) exposed dehydrated silica to 663 mTorr of pure NO_2 and observed a very little formation of oxide-coordinated surface nitrate. This formation occurs much less readily than in the case of other mineral substrates such as Al_2O_3 and TiO_2 (Underwood et al., 1999). They show also that the loss of NO_2 on dehydrated silica was much lower than the loss due to the reaction of NO_2 with water adsorbed on silica surface (Goodman et al., 1999), NO_2 being converted to HONO and HNO_3 in the presence of water adsorbed on silica particles and hexane-soot. However, they could not assess NO_2 uptake coefficient on wetted silica. Grassian (2002) investigated the same reaction with NO_2 concentrations varying from 10^{15} to 10^{17} molecules. cm^{-3} and with H_2O silica content less than 10% of a monolayer. Adsorbed HNO_3 characteristic bands were not present at NO_2 concentration of 10^{15} molecules. cm^{-3} . In our conditions, NO_2 concentrations varied from 1.5×10^{12} to 10^{14} molecules. cm^{-3} and the water content was also lower than 10% of a monolayer. The reactions of NO_2 with dehydrated silica and with surface water leading to gaseous HONO and adsorbed nitric acid were therefore neglected in our experimental conditions. As a matter of fact, NO_2 loss on surfaces was negligible compared to NO_2 amount available for reaction (1).

Secondary reactions with oxidation products were neglected and reaction (1) was considered as the predominant reaction for NO_2 . Indeed, NO_2 may react with PAH oxidation products formed by reaction (1). The oxidation product concentrations increasing with the reaction time, the NO_2 concentration loss due to secondary reactions would vary as well with it. But, in this case, experimental data could not be fitted with first-order exponential decays, if NO_2 loss was varying with time.

Three different NO₂ concentrations (1.5×10^{12} , 10×10^{12} and 100×10^{12} molecules.cm⁻³) were used in order to cover the whole range of PAH reactivity and to verify the elementary nature of the reaction. The pseudo-first order rate constants derived from the three experimental data sets were proportional to NO₂ concentration. Thus, the previous hypothesis that reaction (1) was the predominant reaction for particulate PAHs was verified.

2.7. Data analysis

For the most reactive PAHs, a total degradation was reached and no more PAHs could be detected at the end of the reaction. This proves that the whole quantity of PAHs coated on the silica particles was available for the reaction, considered therefore as total.

Experimental data from the three NO₂ concentration data sets were collected on a single graph, by recalculating time of reactions: as reactions occurred in pseudo-first order conditions, times of reaction for NO₂ initial concentrations of 10×10^{12} molecules.cm⁻³ and 100×10^{12} molecules.cm⁻³ could be multiplied by 10/1.5 and 100/1.5 respectively to obtain the corresponding times of reaction for NO₂ initial concentration of 1.5×10^{12} molecules.cm⁻³. Thus, a maximal number of data points were available to fit the results. PAH concentration variations with time were fitted by first-order exponential functions using non-linear least square fitting.

In the gas-phase, when a reaction occurs in pseudo-first order conditions and when the excess reactant concentration is known, second-order rate constants are usually derived. In most heterogeneous reactivity studies (Grassian, 2002; Hanisch and Crowley, 2001) uptake coefficient and kinetic data are usually extracted from kinetic measurements. In this study, the choice to present particulate PAH concentration decays as function of time was made. But, it was not possible to propose second order rate constants. Pöschl et al. (2001), in their work on the reaction of O₃ with particulate benzo[a]pyrene, derived a second-order surface reaction rate coefficient in cm².s⁻¹ from the pseudo-first order benzo[a]pyrene decay rate and the adsorption site surface concentration. However, as the adsorption site surface concentration was not known in our study, results are only presented as pseudo-first order rate constants, in order to prevent from confusion with gas-phase kinetics but are still relevant to highlight the differences in reactivity within the range of PAHs studied.

3. Results

3.1. Analytical procedure validation

Focused microwave assisted extraction of PAHs was validated by Letellier et al. for several kinds of matrices (Budzinski et al., 1999; Letellier, 1998). In the present study, the double quantification based on syringe compounds showed that the recovery yields of internal standards at the end of the procedure were close to 100%. This shows that no PAHs, either perdeuterated or native, were lost during the analytical procedure.

Moreover, PAHs certified-particulate diesel exhaust (SRM 1650a, NIST) was chosen to validate PAHs extraction and measurement. Results on this reference material analysis were in excellent agreement with the corresponding certified concentrations.

3.2. Desorption study

Prior to the measurement of PAH oxidation rate constants, desorption of PAHs from silica particles under helium flow was carried out. Experiments were performed in the same conditions as the oxidation reactions but without NO_2 . The desorption curves for phenanthrene and coronene are presented in Fig. 4a and 4b, as these two compounds have respectively the highest and the lowest vapor pressures of the 13 studied PAHs. Each point represents the average of 4 replicates and the error bars correspond to \pm one standard deviations. As the loss due to desorption is not significantly different from zero, it was considered as negligible.

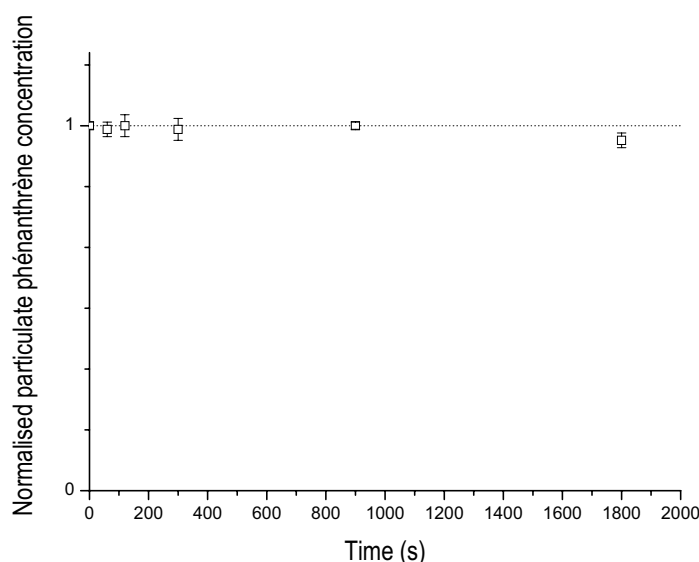


Fig. 4a. Variation of the normalised concentration of particulate phenanthrene by desorption from silica particles in helium flow versus time. (n=4, error bars represent 1 standard deviation).

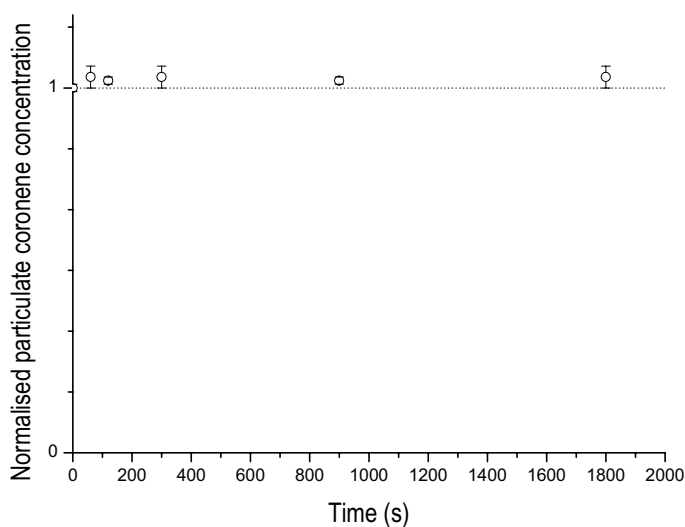


Fig. 4b. Variation of the normalised concentration of particulate coronene by desorption from silica particles in helium flow versus time. (n=4, error bars represent 1 standard deviation).

3.3. Reaction with NO₂

The rate constants for the reactions of NO₂ with PAHs adsorbed on silica particles at 295K are presented in Table 3. They were derived from the first-order exponential fit of experimental data (Fig. 5). There are important differences in the reactivity within the range of PAHs tested: rate constants vary from $1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ to $4 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ for NO₂ initial concentration of $1.5 \times 10^{12} \text{ molecules.cm}^{-3}$ (about 60 ppb). Phenanthrene, fluoranthene, chrysene, benzo[k]fluoranthene and benzo[e]pyrene do not significantly react with NO₂ under our experimental conditions, with rate constants between $4 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ and $4.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. The intermediate-reactive species are pyrene, benzo[a]anthracene, indeno[1,2,3,cd]pyrene and coronene. The most reactive PAHs are anthracene, benzo[a]pyrene, benzo[ghi]perylene, and dibenzo[a,l]pyrene with rate constants ranging from $7.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ to $1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

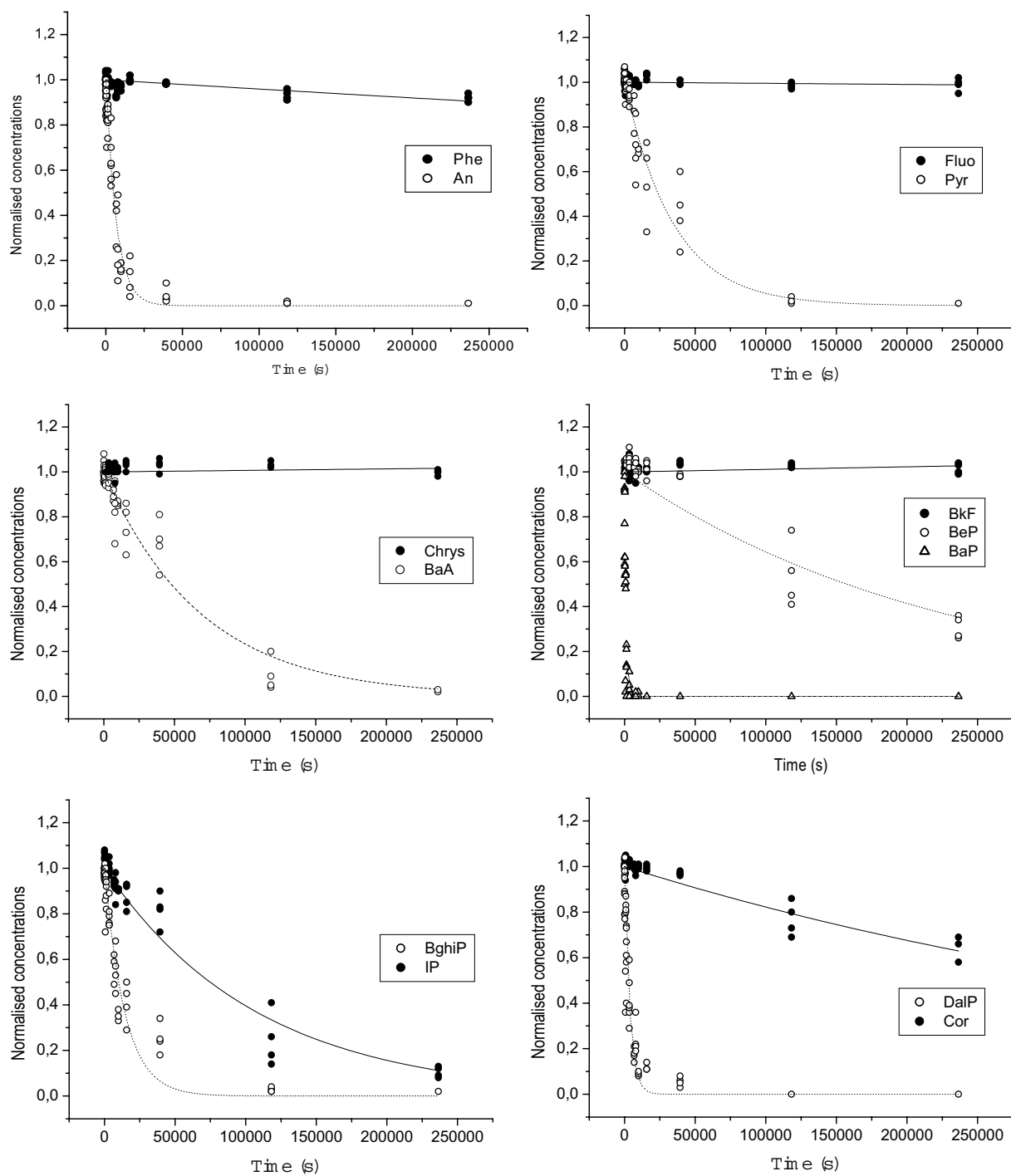


Fig. 5. Decays of the normalised particulate PAHs concentrations versus time, corresponding to the reaction with NO_2 and exponential fit.

3.4. Rate constants uncertainties

Errors on internal and syringe standards weighting, silica particles weighting and chromatographic peak integration were considered as statistical or random errors. Quantification by GC/MS using internal standards and response coefficients introduces a statistical error of 1 to 2 % on the final PAH concentration. This was measured by Baumard (1997) during an inter-calibration exercise with certified samples. Total statistical error was estimated by a statistical standard deviation on pseudo-first order rate constants of 10%.

Table 3

Rate constants for the reaction of PAHs adsorbed on silica particles with NO₂, at 295K and in darkness.

PAHs	Pseudo-first order rate constants s ⁻¹
Phenanthrene	4×10^{-7}
Anthracene	1.5×10^{-4}
Fluoranthene	5×10^{-8}
Pyrene	3.0×10^{-5}
Benzo[a]anthracene	1.0×10^{-5}
Chrysene	9×10^{-7}
Benzo[k]fluoranthene	3.3×10^{-6}
Benzo[e]pyrene	4.4×10^{-6}
Benzo[a]pyrene	1.4×10^{-3}
Indeno[1,2,3,cd]pyrene	9.3×10^{-6}
Benzo[ghi]perylene	7.0×10^{-5}
Dibenzo[a,l]pyrene	2.7×10^{-4}
Coronene	2.0×10^{-6}

Systematical errors were also taken into account. Desorption influence was neglected in the experimental data fit. Therefore, this generated only a small error on pseudo-first order rate constant, this error being calculated to be lower than 2%. Exponential fit coefficient was given with a standard deviation up to 20%, depending on the PAH. For phenanthrene and fluoranthene only, standard deviation was higher because these compounds did not react significantly with NO₂ in our experimental conditions.

Finally, total standard deviation (statistical + systematical) on rate constants measurements was evaluated to be about 25%.

4. Discussion

4.1. Comparison with studies on carbonaceous particles

To our knowledge, there are no available kinetic data on the heterogeneous reactivity of NO₂ with PAHs adsorbed on mineral particles. Van Cauwenberghe et al. (1984) studied the degradation of benzo[a]pyrene on filters under 1 ppm of NO₂ in nitrogen and reported that half-life of BaP was 8 hours in these conditions.

Particulate PAH reactivity with NO₂ has been studied in our group by Estève (2002) in the case of graphite particles and particulate diesel exhaust. Experiments were performed using similar set-up and analytical procedure. Rate constants were measured for the same PAHs except coronene and dibenzo[a,l]pyrene. The values were all in the same order of magnitude, showing that the heterogeneous reactivity depends on the nature of the particle. Particulate PAH reactions with NO₂ were studied in the case of wood soot in outdoor chambers by Guo and Kamens (1991). They measured rate constants between $3.7 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and $6.2 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ depending on the PAH particle loading and on the structure of the PAH itself (Guo and Kamens, 1991). Hughes et al. (1980) observed that benzo[a]pyrene and pyrene reacted more quickly on silica gel than on fly ash substrate in presence of nitric acid. In conclusion, when PAHs are sorbed on carbonaceous particles (graphite, diesel exhaust or wood soot), oxidation rates do not seem to depend strongly on the nature of the PAH, in contrast to what was observed in this work for silica particles.

4.2. Comparison with the gas-phase

As far as we know, no rate constants were published for PAH reactions with NO_2 in the gas-phase. Arey et al. (1989) measured rate constants of $5.6 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and $1.8 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for the reactions of pyrene and perdeuterated fluoranthene respectively, in a $\text{N}_2\text{O}_5\text{-NO}_3\text{-NO}_2\text{-air}$ mixture at atmospheric pressure. Experiments were carried out by adding N_2O_5 to $\text{NO}_2\text{-PAH-air}$ mixture. This would suggest that in these conditions, there was no measurable degradation of pyrene and perdeuterated fluoranthene by NO_2 in the indoor chamber due to the presence of NO_2 .

4.3. Comparison with photodegradation

PAH photodegradation on particles was investigated in several studies. Korfmacher et al. (1979) reported that PAHs do not photodegrade easily on carbon black, and Behymer and Hites (1985, 1988) observed that they react much more fastly on silica and alumina particles. They observed also that there were very little differences in various PAH photodegradation rates when they were adsorbed on fly ash, contrary to when they were adsorbed on silica or alumina. This suggests that, the nature of the substrate plays an important role in the photoreactivity of particulate PAHs, and that carbonaceous particles may induce a photostabilisation of sorbed PAHs.

4.4. Role of the particle water content

The importance of water on particulate PAHs photoreactivity was highlighted by Kamens et al. (1988), Vartiainen et al. (1996), Mc Dow et al. (1996) and Pöschl et al. (2001). They reported that PAH degradation rates increase with relative humidity in the experimental chamber. They assumed that reactions were facilitated because gaseous reactants like ozone were dissolved in the liquid surface layer rather than just adsorbed at the surface. Nielsen (1984) suggested that particle water content could play a role in NO_2 redistribution into different oxidation species (HONO, HNO_3 ...). As developed in a former section, reaction of NO_2 in the presence of water adsorbed on silica particles leads to the formation of HONO and HNO_3 (Goodman et al., 1999). However, this reaction was negligible in our experimental conditions (Grassian, 2002). It was thus considered that the role of surface water was not critical in this study.

5. Conclusion

In this work, rate constants were measured for the reactions of NO₂ with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles, in the absence of light and at 295 K. Pseudo-first order rate constants values depend on the structure of the PAH, with values ranging from 1.4×10^{-3} to $4 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ for NO₂ initial concentration of $1.5 \times 10^{12} \text{ molecules.cm}^{-3}$. Particulate phenanthrene and fluoranthene are the less reactive species towards NO₂ and are therefore considered to be not degraded by NO₂ at atmospheric concentrations. Anthracene, benzo[a]pyrene, benzo[ghi]perylene, and dibenzo[a,l]pyrene are up to five order of magnitude more reactive. When adsorbed on silica particles, their lifetime relative to the oxidation by NO₂ is shorter than a few hours in polluted air conditions. More, in the particular case of benzo[a]pyrene, this lifetime is only a few minutes in a NO₂-rich atmosphere. Comparing these results with rate constants reported in the case of carbonaceous particles studies highlights the critical role of the particle nature in atmospheric heterogeneous reactivity. The similarities of carbonaceous particles, especially in the case of graphite, and PAH chemical structures may induce a chemical stabilisation of the particle-bounded PAHs, due to strong interactions between delocalised π -electrons. However, the interactions between PAHs and silica particles are not as strong as those occurring between PAHs and graphite. This may explain that the differences observed in the reactivities amongst the PAHs are enhanced when PAHs are adsorbed on silica particles.

In the next step, PAH degradation products will be identified in order to determine the oxidation mechanism, and reactivity of PAHs adsorbed on silica will be studied for other atmospheric relevant oxidants such as ozone and hydroxy radical.

Acknowledgments

The authors wish to thank the PRIMEQUAL Programme of the French Ministry of Ecology and Sustainable Development, the CNRS and the Aquitaine Region for their financial support. Dr. B. Desbat (LPCM), C. Belin (LPCM) and Dr. M. Lamotte (LPTC) are gratefully acknowledged respectively for diffuse reflectance FT-IR spectroscopy measurements, optical and atomic force microscopy imaging and the providing of PAH standards.

References

- Afeti, G. M., Resch, F. J., 2000. Physical characteristics of Saharan dust near the Gulf of Guinea. *Atmospheric Environment* 34, 1273-1279.
- Alebic-Juretic, A., Critas, T., Klasinc, L., 1990. Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbons degradation with ozone on silica gel carrier. *Environmental Science and Technology* 24, 62-66.
- Arens, F., Gutzwiller, L., Baltensperger, U., Gäggeler, H. W., Ammann, M., 2001. Heterogeneous reactions of NO₂ on diesel soot particles. *Environmental Science and Technology* 35, 2191-2199.
- Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R., Aschmann, S. M., 1989. Nitroarene products from the gas-phase reactions of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radical and N₂O₅. *International Journal of chemical Kinetics* 21, 775-799.
- Barbas, J., Sigman, M. E., Dabestani, R., 1996. Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel. *Environmental Science and Technology* 30, 1776-1780.
- Baumard, P., 1997. PhD thesis, Biogéochimie des composés aromatiques dans l'environnement marin, University of Bordeaux.
- Behymer, T. D., Hites, R. A., 1985. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates. *Environmental Science and Technology* 19, 1004-1006.
- Behymer, T. D., Hites, R. A., 1988. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environmental Science and Technology* 22, 1311-1319.
- Brubaker, W. W., Hites, R. A., 1998. OH kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons during sampling to different oxidized nitrogen compounds and ozone. *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 915-921.
- Budzinski, H., Letellier, M., Garrigues, P., Le Ménach, K., 1999. Optimisation of the microwave-assisted extraction in open cell of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils and sediments: Study of moisture effect. *Journal of Chromatography A* 837, 187-200.
- Bunce, N., Liu, L., Zhu, J., Lane, D. A., 1997. Reaction of naphthalene and its derivatives with OH radicals in the gas-phase. *Environmental Science and Technology* 31, 2252-2259.
- Burneau, A., Barrès, O., Gallas, J. P., Lavalley, J. C., 1990. Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 2. Characterization by infrared spectroscopy of the interactions with water. *Langmuir* 6, 1364-1372.

- Calvert, J.G., Atkinson, R., Becker, K. H., Kamens, R. M., Seinfeld, J. H., Wallington, T. J., Yarwood, G., 2002. The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons, Oxford University Press.
- Chabas, A., Lefèvre, R. A., 2000. Chemistry and microscopy of atmospheric particulates at Delos (Cyclades–Greece). *Atmospheric Environment* 34, 225-238.
- Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Zacchei, P., Miguel, A. H., Vasconcellos, P.C., 1996. Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere. *Journal of Geophysical Research* 101, 567-581.
- Estève, W. 2002. PhD thesis, Réactivité des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques adsorbés sur des particules carbonées d'intérêt atmosphérique : Développements analytique, cinétique et mécanistique, University of Bordeaux.
- Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N., 1986. *Atmospheric chemistry*, Wiley-Interscience, New York.
- Gallas, J.P., Lavalley, J.C., Burneau, A., Barrès, O., 1991. Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 4. Infrared study of dehydroxylation by thermal treatments. *Langmuir*, 7, 1235-1240.
- Goodman, A.L., Underwood, G.M., Grassian, V.H., 1999. Heterogeneous Reaction of NO₂: Characterization of Gas-Phase and Adsorbed Products from the Reaction, 2NO₂(g) + H₂O(a) → HONO(g) + HNO₃(a) on Hydrated Silica Particles. *Journal of Physical Chemistry* 103, 7217-7223.
- Grassian, V.H., 2002. Chemical reactions of nitrogen oxides on the surface of oxide, carbonate, soot, and mineral dust particles: implications for the chemical balance of the troposphere. *Journal of Physical Chemistry A* 106, 860-877.
- Guo, Z., Kamens, R., 1991. An experimental technique for studying heterogeneous reactions of polyaromatic hydrocarbons on particles surfaces. *Journal of Atmospheric Chemistry* 12, 137-151.
- Hanisch, F., Crowley, J.N., 2001. Heterogeneous reactivity of gaseous nitric acid on Al₂O₃, CaCO₃, and atmospheric dust samples: A knudsen cell study. *Journal of Physical Chemistry A* 105, 3096-3106.
- Hughes, M.M., Natusch, D. F. S., Taylor, D. R., Zeller, M. V., 1980. Chemical Transformation of Particulate Polycyclic Organic Matter, in Poly nuclear Aromatic Hydrocarbons; Chemistry and Biological effects, Bjørseth A. and Dennis A. J., Eds., Batelle Press, Colombus, OH, 1-8.

- Kamens, R. M., Guo, Z., Fulcher, J. N., Bell, D. A., 1988. The influence of humidity and temperature on the day-time decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environmental Science and Technology* 22, 103-108.
- Keith, L. H., Telliard, W. A., 1979. Priority pollutants. I. A perspective view. *Environmental Science and Technology* 13, 416-423.
- Kennaway, E., 1955. The identification of carcinogenic compounds in coal-tar. *British Medical Journal*, 749-752.
- Korfmacher, W. A., Natush, D., Taylor, D., Whery, E., Mamantov, G., 1979. Thermal and photochemical decomposition of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons. *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*, 165-169.
- Kwok, E. S. C., Harger, W. P., Arey, J., Atkinson, R., 1994. Reactions of gas-phase phenanthrene under simulated atmospheric conditions. *Environmental Science and Technology* 28, 521-527.
- Letellier, M., 1998. PhD thesis, Extraction assistée par micro-ondes de contaminants organiques dans les matrices environnementales, University of Bordeaux.
- McDow, S. R.; Jang, M.; Hong, Y.; Kamens, R.M., 1996. An approach to studying the effect of organic composition on atmospheric aerosol photochemistry. *Journal of Geophysical Research* 101, 19593-19600.
- Muster, T.M., Prestidge, C. A., Hayes, R.A., 2001. Water adsorption kinetics and contact angles of silica particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 176, 253-266.
- Nielsen, T., 1984. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons towards nitrating species. *Environmental Science and Technology* 18, 157-163.
- Pöschl, U.; Letzel, T.; Schauer, C., Niessner, R., 2001. Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo(a)pyrene: O₃ and H₂O adsorption, benzo(a)pyrene degradation, and atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 4029-4041.
- Ramdahl, T., Bjørseth, A., 1984. Nitration of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed to different carriers in a fluidized bed reactor. *Chemosphere* 13, 527-534.
- Underwood, G.M., Miller, T.M., Grassian, V.H., 1999. Transmission FT-IR and knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of gaseous nitrogen dioxide on mineral oxide particles. *Journal of Physical Chemistry A* 103, 6184-6190.

- Valerio, F., Lazzarotto, A., 1985. Photochemical degradation of polycyclic hydrocarbons (PAH) in real and laboratory conditions. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 23, 135-153.
- Van Cauwenberghe, K.A., Van Vaeck, L., Pitts, J. N. Jr, 1984. Physical and chemical transformations of organic pollutants during sampling. *Forensic Environment and Applications*, 1499-1507.
- Vartiainen, M.; McDow, S. R.; Kamens, R. M., 1996. Water uptake by sunlight and ozone exposed diesel exhaust particles. *Chemosphere* 32, 1319-1325.

Kinetic study of the reactions of ozone with Polycyclic Aromatic
Hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles

Etude cinétique des réactions de l'ozone avec 13
hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés sur des
particules atmosphériques modèles

Emilie Perraudin, Hélène Budzinski, Eric Villenave

Article prochainement soumis à Journal of Atmospheric Chemistry

Résumé

Dans cette étude cinétique, les constantes de vitesse ont été déterminées pour les réactions de l'ozone avec 13 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur différents types de particules atmosphériques modèles. Le graphite et la silice ont été choisis pour représenter respectivement les particules atmosphériques carbonées et minérales. Les réactions ont eu lieu dans un réacteur à écoulement, adapté aux réactions gaz/solide, à 295 K, et à l'obscurité. Les HAP ont été extraits par la technique d'extraction assistée par micro-ondes focalisées et les analyses ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les constantes de pseudo-premier ordre de ces réactions ont été obtenus par simulation des points expérimentaux correspondant aux concentrations en HAP particulières en fonction du temps d'exposition à l'ozone. Les constantes de vitesse de second ordre ont ensuite été calculées à partir de la concentration en ozone mesurée dans la phase gazeuse. Les constantes de vitesse varient, selon la structure du HAP, entre $1,5 \pm 0,5 \times 10^{-17}$ et $1,3 \pm 0,7 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les particules de graphite, et entre $1,5 \pm 0,3 \times 10^{-17}$ et $1,4 \pm 0,3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les particules de silice. Le graphite semble stabiliser la réactivité des HAP vis à vis de l'ozone. Les constantes de vitesse sont plus élevées pour des concentrations en HAP particulières plus faibles. Les constantes de vitesse déterminées pour des HAP adsorbés sur des particules de silice de paramètres granulométriques différents sont similaires. Toutefois, la taille des pores (ou la surface spécifique) influence la fraction de HAP particulaire disponible pour la réaction avec l'ozone. Les réactions des HAP adsorbés sur des particules solides (graphite ou silice) sont plus rapides qu'en phase gazeuse, et peuvent entrer en compétition avec les réactions de photodégradation dans les conditions atmosphériques.

Abstract

In this experimental study, rate constants were measured for the reactions of ozone with 13 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) adsorbed on different types of particles. Graphite and silica were chosen to model respectively carbonaceous and mineral atmospheric particles. The pseudo-first order rate constants were obtained from the fit of the experimental decay of particulate PAH concentrations versus time. Second order rate constants were calculated considering the ozone gaseous concentration. Values at room temperature varied between $(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-17}$ for chrysene and $(1.3 \pm 0.7) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for dibenzo[a,l]pyrene in the case of graphite particles and $(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-17}$ for fluoranthene

and $(1.4 \pm 0.3) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for benzo[a]pyrene in the case of silica particles. Different granulometric parameters (particle size, pore size) and different PAH concentrations were tested in the case of silica particles. Heterogeneous reactions of ozone with particulate PAHs are shown to be more rapid than those occurring in the gas-phase, and may be competitive with atmospheric photodegradation.

1. Introduction

Airborne particles (sand, sea salts, dust, diesel exhaust, viruses, soot, pollens...) exhibit a large diversity in their physical properties (size, porosity, specific surface area), chemical composition (mineral, organic, biologic), source (erosion, combustion, gas phase condensation) and origin (natural, anthropogenic). According to their chemical composition, aerosols may be responsible either for light scattering or light absorption, and their influence on earths radiative budget is a key issue to better understand and predict global climate change (Brasseur et al., 1999). Furthermore, heterogeneous reactions involving the liquid and solid atmospheric phases, may influence greatly the physico-chemical processes occurring in the atmosphere, and gas-phase reactions are no longer considered as the only relevant reactions to describe such processes (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986, Rossi, 1996). Particles health impact is also currently of increasing interest (asthma, bronchiolite, lung cancer due to long term exposure to asbestos). By penetrating deep inside the respiratory system, fines particles (diameter $< 2.5 \mu\text{m}$) may not only induce physical damages but also expose the body to organic and metallic contaminants. Amongst a wide range of contaminants, PAHs and by-products (hydroxy-PAHs, nitro-PAHs, quinones) are intensively studied because of their potentially carcinogenic and direct-mutagenic activities.

Atmospheric PAHs originate mainly from incomplete combustion processes such as fossil fuel and biomass burning, and about 90 % of PAH emissions are anthropogenic (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986). In the atmosphere, due to their low vapour pressure, PAHs are partitioned between the gas and the solid phases (Calvert et al., 2002). PAH gas/particle distribution studies have been carried out in different environments such as indoor/outdoor atmospheres (Naumova et al., 2003) and diesel and gasoline emissions (Zielinska et al., 2004) and it was shown that gas/solid partitioning depends on the PAH vapour pressure, on the temperature, on the relative humidity and on the aerosol concentration (Calvert et al., 2002). PAH measurements have been reported for diverse types of atmospheric particles, such as diesel exhaust (de Abrantes et al., 2004), and particles emitted during forest fires, fly ash, wood smoke (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986). PAHs have been found associated to the

whole size range of atmospheric particles, from the smallest (100 nm) up to the largest (1 μm). PAHs size distributions have been studied in rural and urban locations (Kaupp et al., 2000, Poster et al., 1995, Schnelle-Kreis et al., 2001) and diesel and gasoline emissions (Zielinska et al., 2004), illustrating that PAHs with 5 aromatic rings or more are found predominantly adsorbed onto particulate matter (Calvert et al., 2002).

In order to document their atmospheric fate, PAH reactions with atmospheric oxidants, such as hydroxyl radical (OH), ozone (O_3), nitrogen or sulfur oxides (NO_x , SO_x), have been studied since about two decades. Gas-phase ozone-initiated reactions with low molecular weight PAHs have been investigated (Atkinson and Aschmann, 1986 and 1988, Kwok et al., 1994 and 1997). Ozone heterogeneous reactions were also studied with PAHs adsorbed on different solid surfaces such as filter (Katz et al., 1979), soot (Kamens et al., 1985, Pöschl et al., 2001, Lelièvre et al., 2004), mineral particles (Alebic-Juretic et al., 1990). Kinetic studies and products identifications were carried out (i) to assess sampling artifact observed during particulate PAHs measurements in the presence of ozone (Pitts et al., 1981, Brorström et al., 1983, Pitts et al., 1986, Tsapakis and Stephanou, 2003), (ii) to estimate the relevance of PAH ozone oxidation in the troposphere, and (iii) to assess the health implications of these reactions, induced by the toxicity of the degradation products. All these studies were performed in various experimental conditions, over a 20 years or more period, using different set-ups (simulation chambers, flow reactor, particle impactor), different solid phases (glass fiber filters, cellulose filters, mineral particles, diesel particles) and different kinetic approaches and analytical techniques (measurement of ozone decay with time by UV-light absorption, measurement of PAH decay with time by fluorescence, liquid chromatography coupled to fluorescence detection, gas chromatography coupled to mass spectrometry detection). Therefore, only limited reliable and consistent data exist for the reactions of particle-bound PAHs with ozone (Calvert et al., 2002).

The present work focuses on the rate constant measurements of ozone-initiated reactions of 13 particulate PAHs adsorbed on different surfaces. This kinetics study was performed using a flow-reactor designed for gas/solid reactions and was based on a fully validated and optimised analytical procedure for PAH measurement versus time of exposure to the oxidant. The choice of the particles being particularly difficult considering the criteria of repeatability and representativity, simple and well-characterised particles were selected to study these reactions as a first approach. Graphite and silica particles were chosen as representative surrogates of carbonaceous and mineral aerosols present in the atmosphere. Moreover, four types of silica particles were tested with different parameters: particle diameter, pore size or particulate PAH concentration.

2. Material and methods

2. 1. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

A large range of PAHs, from tri-aromatic to hexa-aromatic molecules, was studied in this work to represent the diversity of PAHs measured on real atmospheric particles (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986, Calvert et al., 2002) and to confirm whether the reactivity of a PAH was controlled by its structure. For each molecular weight, at least two isomers were selected, except for coronene (MW = 300 g.mol⁻¹) and dibenzo[a,l]pyrene (MW = 302 g.mol⁻¹). The 13 PAHs are presented in Table 1.














Name	Formula	Molecular mass (g.mol ⁻¹)	Purity (%)	Supplier
Phenanthrene		178	99	Sigma-Aldrich
Anthracene		178	98	Labosi
Fluoranthene		202	99	Sigma-Aldrich
Pyrene		202	+99	Fluka
Benzo[a]anthracene		228	99	Sigma-Aldrich
Chrysene		228	+99	Fluka
Benzo[k]fluoranthene		252	98	Sigma-Aldrich
Benzo[e]pyrene		252	99	Sigma-Aldrich
Benzo[a]pyrene		252	97	Sigma-Aldrich
Indeno[1,2,3,cd]pyrene		276	99	Promochem
Benzo[ghi]perylene		276	+99	(x)
Coronene		300	<95	(x)
Dibenzo[a,l]pyrene		302	<95	(x)

Table 1. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons used in this study. (x) provided by Dr Lamotte.

2. 2. Model particles

2. 2. 1. Graphite particles

Graphite was selected to model carbonaceous particles, since “elemental” carbon may account for more than 50% of the total particulate carbon content of diesel exhaust or soot, depending on the origin and on the emission conditions of these particles (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986, Lary et al., 1999, Murr and Bang, 2003, Nguyen et al., 2004). Graphite has already been used as carbonaceous model in previous experimental studies (Estève et al., 2004, Sze et al., 2001, Köllensperger et al., 1998), as well as in theoretical investigations (Hanai, 2004, Ghigo et al., 2004). In the present work, graphite synthetic powder (see Table 2) was supplied by Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France). The diameter of these particles (1-2 μm) is situated in the upper range of atmospheric carbonaceous particle diameters : carbonaceous particle dimensions range between about 10 nm for the ultrafine particles, released during fuel combustion processes, to several μm for coarser aggregated particles (Murr and Bang, 2003, Friedlander, 2000). The graphite N_2 BET surface area was determined to be $13.2 \pm 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$, which is lower than diesel exhaust, which may reach more than hundred $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (Kittelson, 1998).

2. 2. 2. Silica particles

Inorganic particles are emitted into the atmosphere mostly via mechanical processes like grinding, wind or ice erosion (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986). Therefore, mineral particles formation is predominant in the coarse mode (Afeti and Resch, 2000, Zhang et al., 2003). Similarly to other studies (Underwood et al., 2001, Wu et al., 1984, Murray et al., 1991, Alebic-Juretic, 1990), silica was selected as mineral particle model, since silicon, along with aluminium and calcium, is one of the most frequent element in inorganic continental particles (Sobanska et al., 2003, Murr and Bang, 2003, Carrico et al., 2003), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in mineral dust varying usually between 2.5 and 3.5 (Putaud et al., 2004). Three types of silica particles were purchased from Interchim (Montluçon, France), the different particles and their granulometric properties are presented on Table 2. These silica particles specific surface areas were higher than those of natural mineral particles. For example, Saharan sand and Gobi dust BET surface areas were determined to be of 3.1 and $11.0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ respectively (Underwood G. M., et al., 2001). Nevertheless, the silica particles used in this study have diameter size (5 and 40 μm) corresponding to those of atmospheric coarse particles.

Particle	Reference	Diameter	Average pore size	Specific surface area	Total PAH concentration	Surface coverage ^a	Terminology
graphite	28,286-3	1-2 μm		13 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	13 \times 500 $\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$	> 100 %	G500
silica	IT70-5	5 μm	70 \AA	500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	13 \times 500 $\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$	~ 10 %	S5-70-500
silica	IT70-5	5 μm	70 \AA	500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	13 \times 5 $\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$	~ 0.1 %	S5-70-5
silica	IT200-5	5 μm	200 \AA	200 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	13 \times 500 $\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$	~ 4 %	S5-200-500
silica	IT70-40	40 μm	70 \AA	500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	13 \times 500 $\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$	~ 10 %	S40-70-500

Table 2. List of particles, their characteristics and the terminology used in this study.

^a see Results and discussion section.

2. 3. Particle preparation and storage

Particles were first cleaned by 3 successive ultrasonifications in dichloromethane (Ultra analysed JT Baker, Atlantic Labo, Eysines, France) and allowed to dry at room temperature. Then, a mixture of 13 PAHs was coated on silica or graphite particles via liquid-solid adsorption as reported in a previous work (Estève et al., 2004). Particulate PAH concentration was about 500 $\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$ for each PAH molecule and for all tested particles. Moreover, silica particles with diameter of 5 μm and pore size of 70 \AA were coated with a similar procedure, at a lower PAH particulate concentration of 5 $\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$. Theoretical PAH surface coverage were calculated by assuming that no aggregates were formed during the coating and that PAH molecules were deposited horizontally beside each other. For all silica particles, the surface coverage was lower than 10 % of a monomolecular layer, whereas it was slightly higher than one monomolecular layer for graphite particles.

Silica particles with diameters of 5 μm , average pore size of 70 \AA and PAH concentration of 500 $\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$ (noted S5-70-500) were considered as the reference silica particles in the present study. Some other types of silica particles were selected with similar characteristics but with one different parameter : either the particle diameter (noted S40-70-500), the pore size (noted S5-200-500) or the PAH concentration (noted S5-70-5).

Since particulate PAH photodegradation may occur rapidly, especially in the case of silica particles (Korfmaier et al., 1979, Behymer and Hites, 1985), all the particles were stored at room temperature, in the dark and in amber glass flasks.

2. 4. Reaction system

2. 4. 1. Description of the experimental set-up

The reaction set-up developed for this study is presented in Figure 1. In this system, O₂ (99.995+ % purity, Messer, Asnières, France) and N₂ (99.9990+ % purity, Linde Gas sa, Bassens, France) flows were controlled by two mass flow controllers (FC 2900 and FC 260, Tylan, Mykrolis, Moirans, France). The O₂/N₂ gaseous mixture is then introduced into the photolysis cell. The photolysis cell consist in a 60 cm long quartz tube exposed to a low-pressure mercury lamp irradiation (NIQ 120/80, Heraeus SAS, Villebon Courtaboeuf, France). Light absorption at wavelength 185 nm causes O₂ photolysis and hence formation of O₃, without formation of nitrogen oxides. The reaction cell is a 10 cm long glass tube with two screwable ends and gas inlet and outlet are placed opposite to each other in order to allow a proper gas circulation within the cell. Downstream from the reactor, O₂/O₃/N₂ gas mixture was introduced in the O₃ measurement cell. In this cell, ozone concentration was measured by absorption at 254 nm (cell length = 41,5 cm), the beam being emitted from a deuterium lamp (L7296, Hamamatsu Photonics sarl, Massy, France). The monochromator wavelength (Jobin Yvon, , France) was regularly calibrated using a low-pressure mercury lamp. A wide range of ozone concentrations, from about 10¹³ to about 10¹⁶ molecules.cm⁻³, could be generated and measured with this simple set-up, by changing O₂/N₂ ratio, the total gaseous flow, and the distance between the photolysis cell and the UV-lamp. In this range, ozone concentration was checked to be equal upstream and downstream from the reactor, when the reactor was empty and when silica particles deposited on a glass fibre filter were introduced inside the reactor. Thus, ozone loss along the reactor was evaluated to be lower than 10¹³ molecules.cm⁻³ and ozone concentration was monitored on line during the reaction.

2. 4. 2. Reaction conditions

Many heterogeneous studies investigate oxidant interactions with particle surfaces. In such studies, uptake coefficients and kinetic information are derived from the measurement of the oxidant variations as a function of time (Stephens et al., 1986, Rossi, 1996, Smith and Chughtai, 1997, Hanisch and Crowley, 2001, Michel et al., 2003, Lelièvre et al., 2004). In other studies, amongst which those conducted by Wu et al. (1984), Alebic-Juretic et al., (1990), Pöschl et al., (2001) and those carried out in our group (Estève et al., 2004, Perraudin et al., submitted), the choice was made to record PAH concentration decay versus time of reaction. These two different approaches, based on opposite points of view, should yet produce complementary results.

In the present study, reactions were carried out under pseudo-first order conditions since O_3 was measured to be constant along the reaction. Moreover, it was evaluated a posteriori that in our flow conditions ($3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), O_3 residence time in the reactor (about 1s), was negligible compared to the shortest PAH lifetime (about 100 s).

Reactions were performed in complete darkness, at atmospheric pressure and at temperature around $295 (\pm 2 \text{ K})$. Total flow in the reactor was fixed to $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, whatever the ozone concentration was.

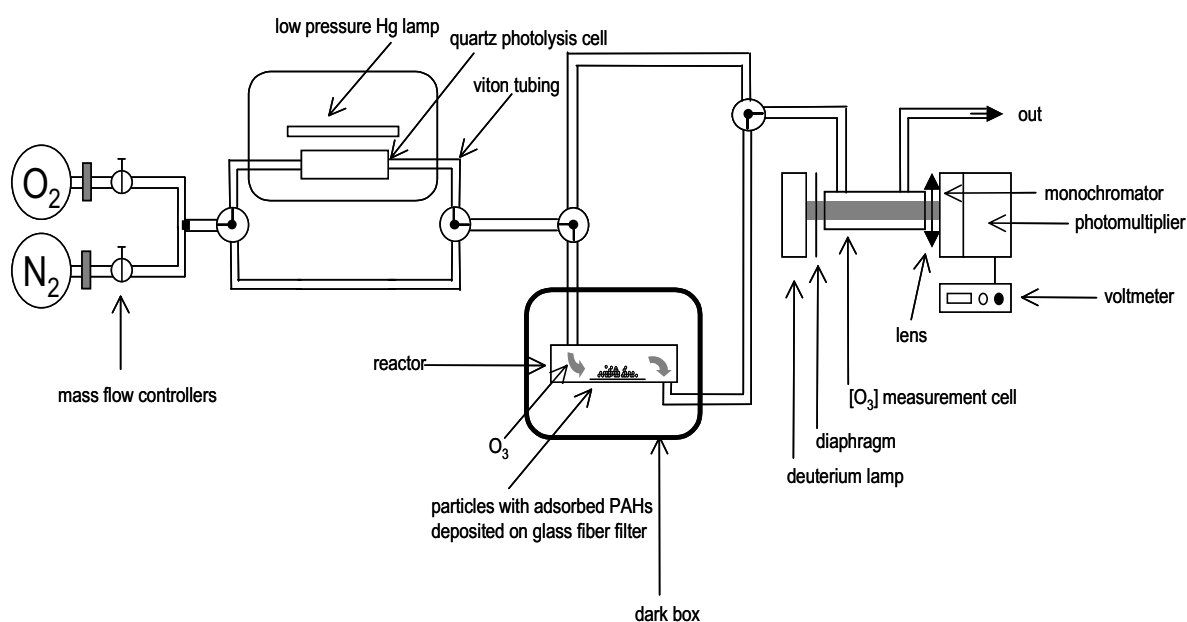


Figure 1. Scheme of the experimental set-up developed for the study of ozone reactions with particulate PAHs.

2. 4. 3. Reaction procedure

About 5 to 10 mg of coated particles were deposited using a sieve (45 mm diameter, $100 \mu\text{m}$, Sigma-Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France) on a glass fibre filter (QF/F 47 mm diameter, Whatman, VWR, Fontenay-sous-Bois) previously cleaned by 3 ultrasonications in dichloromethane and heated for 5 hours at 723 K. Then, particles on filter were weighted using a daily-calibrated balance (TR-64, Denver Instrument Company, Fisher Scientific Labosi, Elancourt, France). Before the introduction of the particles in the reactor, $O_2/O_3/N_2$ was allowed to flow through the photolysis cell and then directly through O_3 concentration measurement cell, so that O_3 concentration could equilibrate and be measured. Then, particles deposited on a filter were placed in the reactor and the gaseous flow was allowed to

pass through. At the end of the reaction, O₂/N₂ flow was deviated from the photolysis cell and introduced directly into the reactor during one minute, to purge the reactor cell. It was previously checked that O₃ is totally purged from the reactor within a few seconds by measuring back the reference signal, corresponding to the absence of ozone in the O₃ measurement cell. Finally, the gaseous flow was stopped, and the particles were recuperated and weighted. Particle loss in the reactor was usually lower than the precision of the balance, which corresponds to about ± 4 % the total particle mass. PAHs were then extracted in the following 15-20 minutes (see the next section).

2. 5. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons measurement

2. 5. 1. Quantification

PAHs	Internal standards	Syringe standards
Phenanthrene Anthracene	Phenanthrene-d10	Pyrene-d10
Fluoranthene Pyrene	Fluoranthene-d10	
Benzo[a]anthracene Chrysene	Chrysene-d12	Benzo[b]fluoranthene-d12
Benzo[k]fluoranthene Benzo[e]pyrene	Benzo[e]pyrene-d12	
Benzo[a]pyrene	Benzo[a]pyrene-d12	
Indeno[1,2,3,cd]pyrene Benzo[ghi]perylene	Benzo[ghi]perylene-d12	
Dibenzo[a,l]pyrene Coronene	Coronene-d12	Tetratriacontane

Table 3. List of the studied PAHs with corresponding internal and syringe standards used for quantification.

Particulate PAH concentration measurements were performed using internal standard quantification and furthermore, internal standards were quantified by syringe standards. This double quantification allows the calculation of internal standard recovery yields and hence to check that internal standards, and therefore native PAHs, are not lost along the analytical

procedure. All standards used in this work are presented in Table 3. Perdeuterated phenanthrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[e]pyrene, benzo[a]pyrene, benzo[ghi]perylene and coronene were supplied by Cambridge Isotope Laboratories (LGC Promochem, Molsheim, France), whereas perdeuterated fluoranthene, pyrene and chrysene were supplied by MSD Isotopes (LGC Promochem, Molsheim, France). The isotopic purity was 98% D atom, except for perdeuterated coronene of which the purity was 97% D atom. Tetratriacontane (98%, Sigma-Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France) was used as syringe standard for perdeuterated coronene as there was no perdeuterated PAH available with an equivalent molecular weight.

2. 5. 2. Analytical procedure

Before the extraction, the samples (particles and filter) and the internal standards are introduced in a matras. The so-added internal standards quantity is controlled gravimetrically. PAHs are then extracted by focused microwave assisted extraction (Microdigest 301, Prolabo, Fontenay-sous-Bois, France) in 25 mL dichloromethane, at 30 W during 10 minutes. The complete extraction procedure was detailed by Letellier (1998). The extract was filtered on glasscotton (VWR, Fontenay-sous-Bois, France), previously cleaned by 3 successive ultrasonications in dichloromethane. Dichloromethane was evaporated and changed to iso-octane (2,2,4-trimethyl pentane, HPLC grade, Scharlau, Atlantic Labo, Eysines, France) under nitrogen stream (N_2 99.995+ % purity, Linde Gas s.a., Bassens, France) and low heating ($T=35^\circ\text{C}$). Finally, syringe standards were added to the samples for the quantification of the internal standards (see Table 3).

Sample analyses were performed by gas chromatography coupled to mass spectrometry, using a system coupling an HP model series 6890 Gas Chromatograph with an HP model 5973 mass selective detector (Agilent Technologies, Massy, France). The column was a 30 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μm film thickness HP 5MS, Hewlett Packard (Palo Alto, CA, USA). 1 μL of each sample was introduced via pulsed splitless mode injection (purge flow = 60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, purge time = 1 min, 25 psi pulse during 60 s). The PTV injector temperature was 270°C , and the oven temperature was held at 90°C during 2 minutes, then programmed from 90°C to 330°C at a rate of $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ and held at 330°C during 5 minutes. Helium (He 99.9999+ % purity, Linde Gas S.A., Bassens, France) was used as carrier gas at a constant flow of 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. The interface temperature was kept at 280°C during analysis. Ionisation was realised by electron impact (70 eV) and mass detection was performed in selected ion monitoring (SIM) mode, (dwell time = 50 ms, number of cycles per second = 1.09 and electron multiplier voltage = 1300 ± 50 V). The ion molecular masses were chosen to detect PAHs, perdeuterated PAHs and tetratriacontane.

A calibration solution was prepared with non-deuterated PAH standard solution, internal standard solution and syringe standard solution. This solution was injected before each analysis sequence and about every ten samples in order to calculate the PAH response factors with respect to their deuterated standards as well as the internal standard response factors with respect to the syringe standards. The response factor values varied between 0.80 and 1.10. The injections were carried out only if the conditions required for the analysis were fulfilled, the calibration solution being used also to check and monitor the conditions of the chromatographic and detection systems.

2. 6. Data analysis

2. 6. 1. Pseudo-first order rate constants measurement

Depending on the particle, two decay patterns were observed for the reactions of particulate PAHs with ozone. In the first case, a total degradation could be observed after reaction (no more PAHs were detected after a certain time of exposure), proving that the reactions between ozone and PAHs were total. Experimental data points were fitted with simple first order exponential functions (E1).

$$[\text{PAH}](t) = [\text{PAH}]_0 \times \exp(-k' \times t) \quad (\text{E1})$$

In the second case, PAH degradation reached a plateau, which means that PAH concentrations were stable whatever the increase of reaction time. This suggests that, for some types of particles (described in the Results and discussion section), the whole quantity of particulate PAHs was not available to the oxidation. Experimental data points were fitted with "plateau"-shifted first order exponential functions (E2). The "plateau" represents the PAH fraction not available to O₃ oxidation, and the pre-exponential factor value, which represents the PAH fraction available for the reaction, was equal to the difference between the total particulate PAH concentration and the "plateau". Finally, PAH decays were also described by first order exponential functions in these cases, considering that the reactions were undergone by a fraction of the total particulate PAHs only.

$$[\text{PAH}](t) = [\text{PAH}]_{\text{plateau}} + ([\text{PAH}]_0 - [\text{PAH}]_{\text{plateau}}) \times \exp(-k' \times t) \quad (\text{E2})$$

In both cases, experimental data were fitted using non-linear least square fitting, and pseudo-first order rate constants (k') were derived from the experimental data fit, as detailed in the next section. All experiments were repeated at least three times and were very repeatable, resulting in data analyses with a high consistency.

2. 6. 2. *Second order rate constants*

For gas-phase reactions, second order rate constants are obtained by dividing pseudo-first order rate constants by the reactant concentration (here the gaseous ozone concentration). For gas-surface reactions between benzo[a]pyrene and ozone, Pöschl et al. (2001) considered that the reactions occurred between two adsorbed molecules, similarly to a Langmuir-Hinshelwood mechanism. They calculated a second-order surface reaction rate coefficient in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ by dividing the pseudo-first order rate constants by the ozone adsorption site surface concentration. The active site surface concentrations being known neither for the graphite particles nor for the silica particles used for this study, such rate coefficients could not be calculated. In other studies, (Wu et al., 1984, Alebic-Juretic et al., 1990, Kamens et al., 1985), second order rate constants were calculated similarly to gas-phase reactions constants, suggesting that reactions occurred between a gaseous ozone molecule and a surface-bounded PAH molecule. Since, in this work, it was measured that k_1' was proportional to gaseous ozone concentration (see Results and Discussion), within the concentration range tested (0.4×10^{14} to 3.3×10^{14} molecules. cm^{-3}), second order rate constants were calculated considering gaseous ozone concentration. However, Langmuir-Rideal was not considered as the model mechanism for the reactions. Indeed, oxidation products are known to stay on the particles surface, instead of being desorbed, as described in the Langmuir-Rideal model. It was considered that some complementary experiments (especially at different temperatures) will be needed to propose definitive conclusions about the reaction mechanism occurring between ozone and adsorbed PAH molecules.

2. 6. 3. *Uncertainties determination*

Statistical error on pseudo-first order rate constants resulting from time of oxidant exposure and from PAH measurements (errors on particles weighting, on standard solution weighting, on chromatographic peaks integration, and on GC/MS measurement) was estimated by the standard deviation on the exponential coefficient obtained from the non-linear least square fit of the experimental points. Error on ozone concentrations was taken into account for the calculation of the error on second order rate constant values.

3. Results and discussion

3. 1. Analytical procedure validation

The analytical procedure used for the measurement of PAH concentrations was already tested and validated by Letellier (1998) for several kinds of matrices. In the present work, the

internal standards recovery yields for the graphite and silica particles analyses were close to 100%, proving that no PAHs, either perdeuterated or native, were lost during the analytical procedure. Moreover, two PAH-certified materials were selected to validate PAHs extraction and measurement: particulate diesel exhaust (SRM 2975, NIST, Gaithersburg, MD, USA) and urban dust (SRM 1649a, NIST, Gaithersburg, MD, USA). Diesel exhaust and urban dust were chosen because they exhibit respectively a high black carbon content and an important mineral fraction (May and Trahey, 2000 and 2001) and therefore correspond to the real atmospheric particles, that we wanted to model using graphite and silica particles. Results of these reference material analyses were in excellent agreement with the corresponding certified concentrations.

3. 2. Coating efficiency evaluation

Particulate PAH concentrations measured before reaction with ozone were higher than 90 % of the theoretical coating concentration, except for S5-70-500, which coating yield was only 70 % probably due to losses by adsorption on flask walls (Figure 2). This indicates that although the coating was not completely repeatable and may be influenced by the surface conditions of the glassware, coating efficiency was good and did not depend on the nature of the particles.

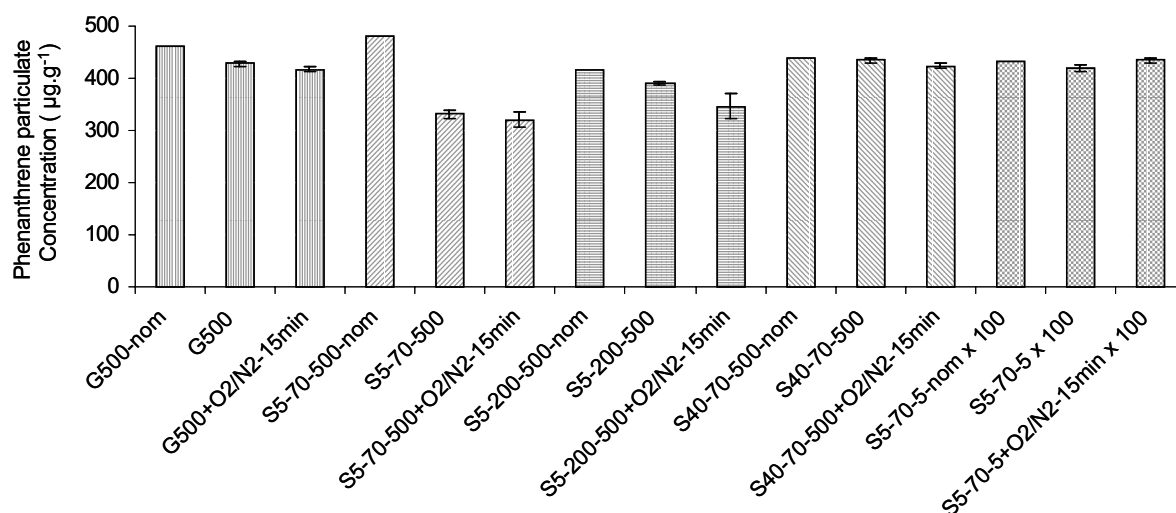


Figure 2. Comparison of phenanthrene concentrations for the different types of particles used in the present study. The graph presents respectively for each type of particle: the phenanthrene theoretical coating concentration (noted above as -nom), the phenanthrene concentration measured directly and the phenanthrene concentration measured after particles exposure to O₂/N₂ flow in the reactor during 15 minutes. Concentrations of phenanthrene adsorbed on S5-70-5 were multiplied by 100 to fit on this figure.

3. 3. Desorption and secondary reactions evaluation

Before studying O₃ PAH oxidation, experiments were performed for each type of particles, in the same conditions as those used for the oxidation reactions (complete darkness; O₂/N₂ flow = 3 L.min⁻¹) but without O₃ (the low-pressure mercury lamp was switched off), to check that no PAH desorption was occurring during the experiments. PAH concentrations measured in these conditions were not significantly different from those obtained when particles were extracted and analysed directly, without being introduced in the reactor. Results are presented for phenanthrene only, since this PAH is the most volatile of the studied mixture, and for 15 minutes of exposure to O₂/N₂ flow, since this value was the longest time of reaction used in the present work (Figure 2). Therefore, PAH loss due to desorption or to secondary reactions was negligible and hence, it was confirmed that PAH loss observed in the presence of O₃, was due to reactions with O₃ only.

3. 4. Reactions of ozone with PAHs adsorbed on graphite particles

3. 4. 1. Pseudo-first order rate constants

Experimental data for the reaction of O₃ with PAHs adsorbed on graphite were all consisting in an exponential decay reaching a "plateau". For each PAH, the plateau level was constant for the three ozone concentrations tested, in the range of 0.4×10^{14} molecules.cm⁻³ to 3.3×10^{14} molecules.cm⁻³. Phenanthrene and anthracene concentration decays at the three ozone concentrations are presented in Figure 3.

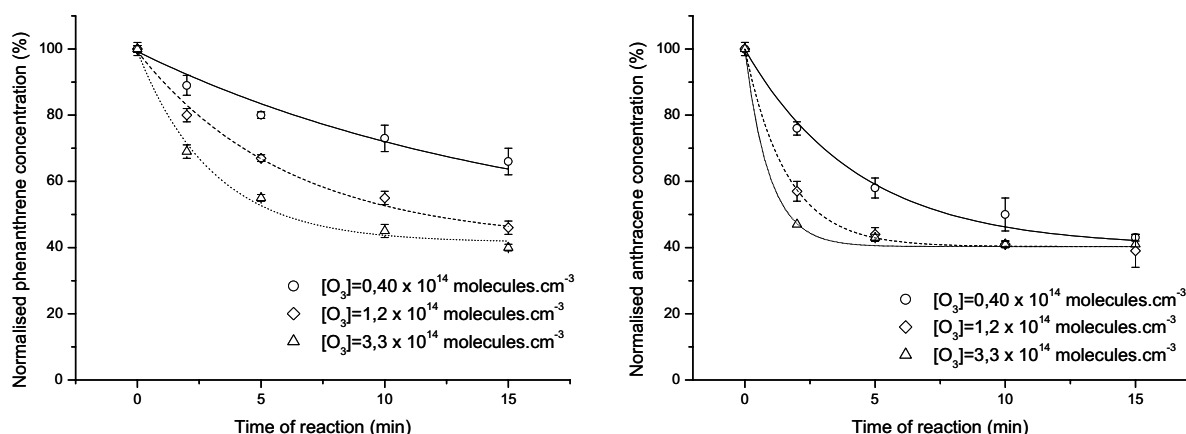


Figure 3. Decays of normalised concentration of phenanthrene and anthracene adsorbed on graphite for three different ozone concentrations.

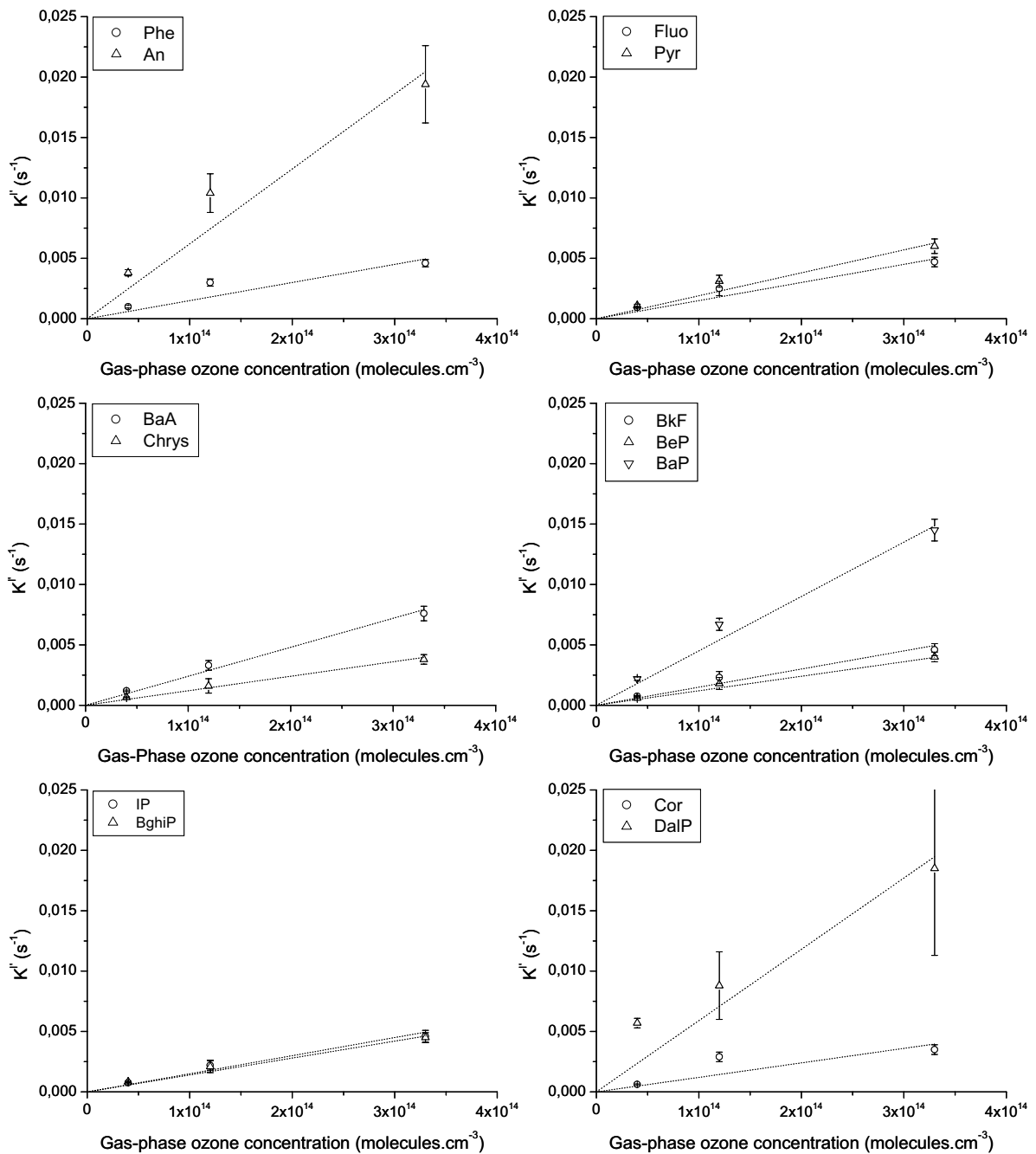


Figure 4. Pseudo-first order rate constants for reactions of ozone with PAHs adsorbed on graphite particles as a function of gas-phase ozone concentration and corresponding linear regressions.

The pseudo-first order rate constants derived from these exponential curves were plotted for each PAH versus ozone concentrations. Results (Figure 4) clearly highlight that the pseudo-first order rate constants were proportional to gaseous ozone concentration, and hence that it

was possible to determine second order rate constants for these reactions. However, it was estimated that, at high ozone concentration, and especially for the most reactive PAHs, the pseudo-first order rate constants were underestimated because of the lack of experimental points to describe the first part of the exponential decay (see Figure 3). Therefore, to improve rate constants determination, all experimental data were plotted on a single graph, according to the following procedure : namely, times of reactions were multiplied by the ratio of the real ozone concentration to a reference ozone concentration. This reference ozone concentration was chosen to be the medium ozone concentration used (1.2×10^{14} molecules.cm⁻³). Thus, a maximal number of experimental points were available to fit the results and allow to derive the pseudo-first order rate constants (k').

The so-obtained PAH concentration decays are presented in Figure 5 for the 13 studied PAHs.

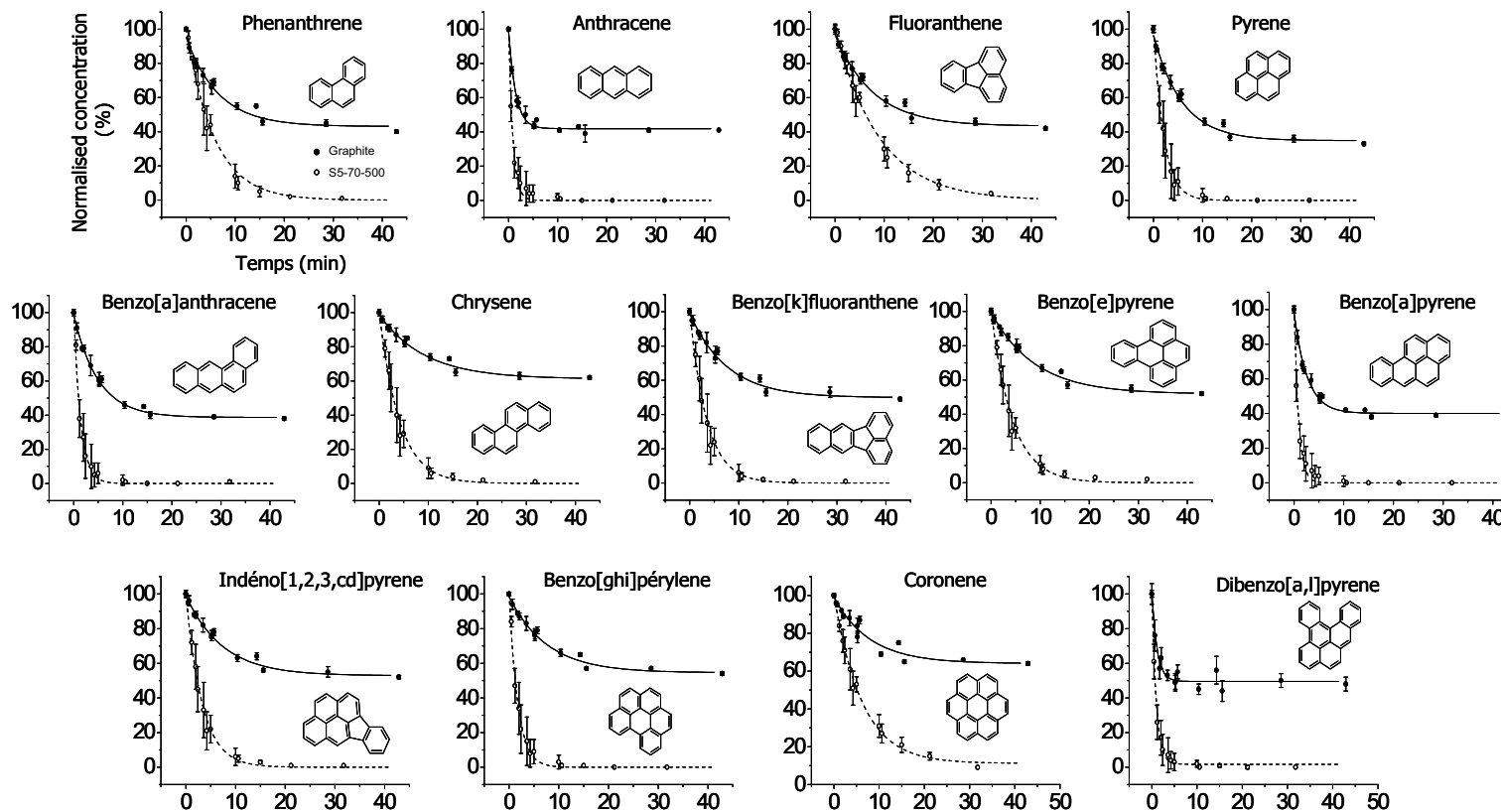


Figure 5. Results obtained from the measurement of PAH particulate concentrations after reaction with O_3 . Concentrations were normalised to initial PAH particulate concentrations. Each data point is the average of 3 measurements for graphite particles (solid lines) and of 4 measurements for S5-70-500 particles (dotted lines). Error bars represent \pm one standard deviation. Experimental points were fitted with first exponential functions with and without a "plateau" respectively for graphite and S5-70-500 data sets.

The PAH fraction not available to ozone reaction ranges between 40 to 60 % for all compounds tested. All PAHs did not react at the same rate with ozone, and more precisely, anthracene, benzo[a]anthracene, benzo[a]pyrene and dibenzo[a,l]pyrene were the most reactive molecules, whereas fluoranthene and coronene were the least reactive when adsorbed on graphite particles.

3. 4. 2. Second order rate constants

Second order rate constants (k^{II}) were calculated dividing k^I by the reference gaseous ozone concentration. The rate constants varied within one order of magnitude with values ranging between $1.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and $1.3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Table 4.).

PAH	Second order rate constants ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)				
	Graphite			S5-70-500	
	OH ^(a)	NO ₂ ^(a)	O ₃ ^(b)	NO ₂ ^(c)	O ₃ ^(b)
Phe	5.0×10^{-12}	3.5×10^{-17}	$(2.4 \pm 1.0) \times 10^{-17}$	$(2.7 \pm 0.7) \times 10^{-19}$	$(2.3 \pm 0.5) \times 10^{-17}$
An	4.4×10^{-12}	6.9×10^{-17}	$(9.8 \pm 3.4) \times 10^{-17}$	$(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-16}$	$(1.4 \pm 0.3) \times 10^{-16}$
Fluo	3.1×10^{-12}	2.9×10^{-17}	$(1.9 \pm 7.4) \times 10^{-17}$	$(3.3 \pm 0.8) \times 10^{-20}$	$(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-17}$
Pyr	3.1×10^{-12}	5.1×10^{-17}	$(2.5 \pm 0.9) \times 10^{-17}$	$(2.0 \pm 0.5) \times 10^{-17}$	$(5.9 \pm 1.3) \times 10^{-17}$
BaA	5.6×10^{-12}	3.2×10^{-17}	$(2.8 \pm 0.8) \times 10^{-17}$	$(6.7 \pm 1.7) \times 10^{-18}$	$(8.7 \pm 1.9) \times 10^{-17}$
Chrys	5.0×10^{-12}	3.7×10^{-17}	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-17}$	$(6.0 \pm 1.5) \times 10^{-19}$	$(3.1 \pm 0.7) \times 10^{-17}$
BkF	3.5×10^{-12}	2.5×10^{-17}	$(1.9 \pm 0.6) \times 10^{-17}$	$(2.2 \pm 0.6) \times 10^{-18}$	$(3.6 \pm 0.8) \times 10^{-17}$
BeP	4.7×10^{-12}	3.5×10^{-17}	$(1.6 \pm 0.4) \times 10^{-17}$	$(2.9 \pm 0.7) \times 10^{-18}$	$(2.9 \pm 0.6) \times 10^{-17}$
BaP	4.1×10^{-12}	7.7×10^{-17}	$(5.3 \pm 1.5) \times 10^{-17}$	$(9.3 \pm 2.3) \times 10^{-15}$	$(1.4 \pm 0.3) \times 10^{-16}$
IP			$(1.9 \pm 0.6) \times 10^{-17}$	$(6.2 \pm 1.6) \times 10^{-18}$	$(3.8 \pm 0.9) \times 10^{-17}$
BghiP	5.9×10^{-12}	3.7×10^{-17}	$(1.9 \pm 0.7) \times 10^{-17}$	$(4.7 \pm 1.2) \times 10^{-17}$	$(7.1 \pm 1.5) \times 10^{-17}$
Cor			$(1.9 \pm 1.0) \times 10^{-17}$	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-18}$	$(2.1 \pm 0.4) \times 10^{-17}$
DalP			$(1.3 \pm 0.7) \times 10^{-16}$	$(1.8 \pm 0.5) \times 10^{-16}$	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-16}$

Table 4. Comparison of oxidant-normalised rate constants for reactions of graphite bounded-PAHs with different atmospheric oxidants, ^(a) results reported by Estève et al. (2004), ^(b) this work, ^(c) results reported by Perraudin et al. (submitted).

The previous studies about ozone-initiated degradation of PAHs adsorbed on carbonaceous particles already show that PAHs were degraded in the presence of gaseous ozone, and that the degradation rates were different according to the structure of PAH in the cases of diesel exhaust (Van Vaeck and Van Cauwenberghe, 1984) and wood smoke (Kamens et al., 1985) and to the oxidant concentration also in the case of soot particles (Lindskog et al., 1985). Kamens et al. (1985) reported second order rate constant values of 4.1×10^{-18} , 7.2×10^{-18} , 1.0×10^{-18} and $1.3 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for the ozone reaction of benzo[ghi]perylene, chrysene/triphenylene, benzo[a]pyrene and benzo[a]anthracene respectively, when adsorbed on wood smoke, at low PAH particle loading, in an outdoor chamber experiment, in the presence of 0.52 ppm O₃ and 0.05 ppm NO₂. They did not report that they observe a plateau in the ozone-initiated degradation of particulate PAHs on wood smoke particles. Their values are about one order of magnitude lower than those measured in the present work on graphite particles, highlighting that the conditions of the reaction, as well as the nature and probably the age of the particles may influence greatly the reactivity of particulate PAHs. In the latest study about ozone degradation of PAH adsorbed on carbonaceous particles, Pöschl et al. (2001) investigated the kinetics of ozone reaction with benzo[a]pyrene (BaP) adsorbed on spark discharge soot particles in a flow tube reactor. They neither report any "plateau" profile for BaP decay. As described earlier, they also did not derive second order rate coefficients from gaseous ozone concentration (see Material and methods). Therefore, it is not difficult to compare our benzo[a]pyrene rate constant value with their results.

3. 4. 3. Plateau interpretation

Note that plateau profiles were already reported by our group (Estève et al., 2004) for graphite-associated PAHs reacting with NO₂ and OH radical.

Several hypotheses were emitted to explain why ozone could not interact with the whole quantity of particulate PAHs. First, it was thought that graphite particles aggregates prevented ozone from penetrating between particles and hence from reacting with the totality of adsorbed PAHs. This hypothesis was eliminated while checking whether the way that graphite particles were deposited on filter had an influence on the plateau level. Graphite particles were deposited on filters using three different sieves (50, 100 and 200 μm). Visually, the graphite particles aggregates were considerably modified, but no significant difference on the plateau level was measured (Figure 6), showing that the plateau was not due to inter-particular porosity.

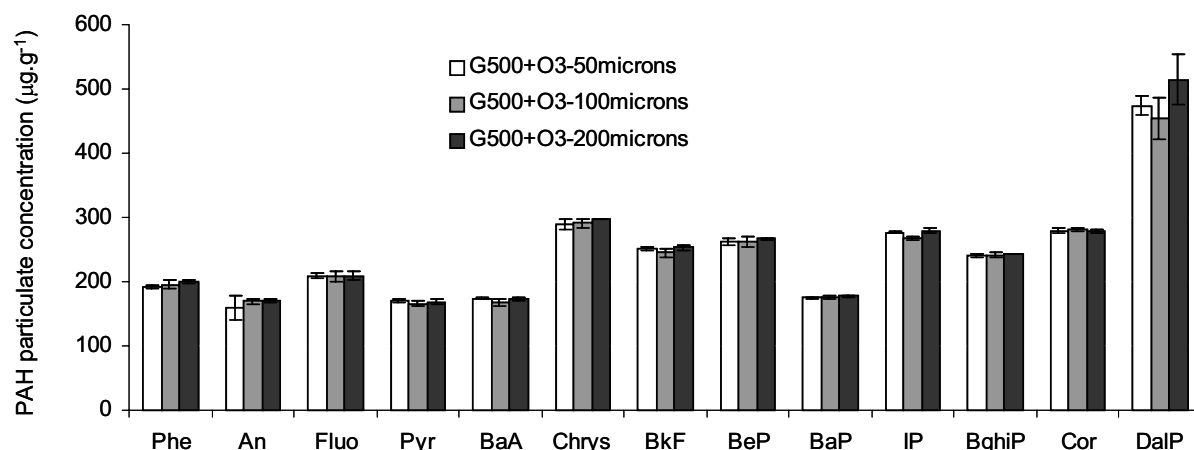


Figure 6. Influence of the graphite particles deposition on the plateau.

Other hypotheses were considered to explain the plateau profiles but no definitive conclusion could be reached. The plateau could be due to the intercalation of PAH molecules between graphene plans, or to PAH adsorption in graphite pores, where ozone could not penetrate. This hypothesis was tested in the case of silica particles (see the next section). A third simple and possible explanation was the formation, during the coating, of PAH aggregates, of which only the external layer of molecules could react with ozone.

3. 5. Reactions of ozone with PAHs adsorbed on silica particles

3. 5. 1. Reference silica particles (S5-70-500)

Experimental data for the reaction of O_3 with PAHs adsorbed on S5-70-500 (silica, particle diameter = 5 μm , pore size = 70 \AA , PAH concentration = 500 $\mu\text{g.g}^{-1}$) were all presenting by a first order exponential decay without a "plateau", proving that particulate PAHs reaction with ozone was total and elementary. Phenanthrene and anthracene concentration decays for the three ozone concentrations tested, ranging between 0.32×10^{14} molecules. cm^{-3} and 2.65×10^{14} molecules. cm^{-3} , are presented in Figure 7. Similarly to the case of graphite particles, pseudo-first order rate constants were plotted as a function of gaseous ozone concentration (Figure 8), and k' was shown to be proportional to gaseous ozone concentration. Therefore, second order rate constants was calculated considering the gas-phase ozone concentration. For the same reasons than those described in the case of graphite particles, all experimental data points were plotted on the same graph (see Figure 5), corresponding to a reference ozone concentration (1.25×10^{14} molecules. cm^{-3}). The plots corresponding to the reactions of O_3 with PAHs adsorbed on S5-70-500 particles are presented on Figure 5, along with the results obtained for graphite particles. The second order rate constants were determined from the pseudo-first order rate constants derived from the fit of this graph and from reference ozone concentration and values are reported in Table 4.

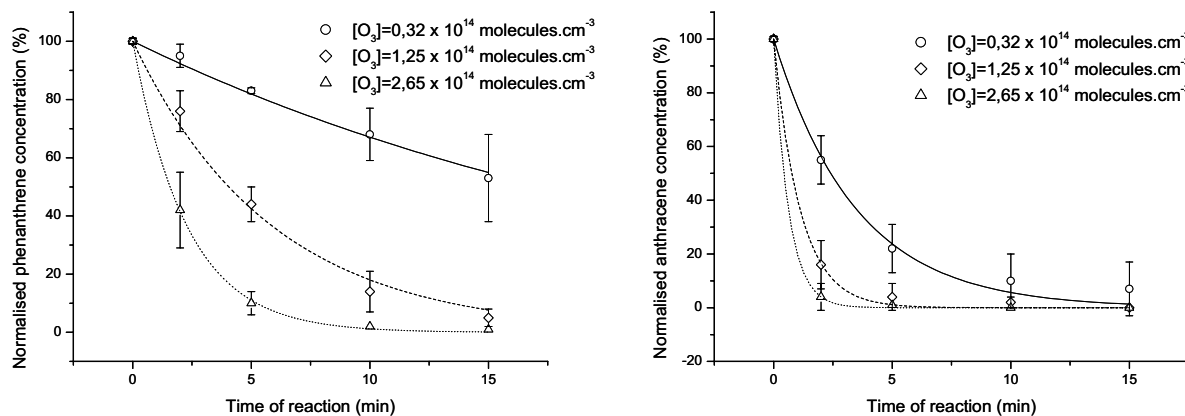


Figure 7. Decays of normalised concentration of phenanthrene and anthracene adsorbed on silica S5-70-500 for three different ozone concentrations.

PAH reactivities towards ozone are rather similar when adsorbed on S5-70-500 or on graphite particles. However, the difference between the most and the least reactive PAH is slightly larger in the case of S5-70-500 particles than in the case of graphite particles. Indeed, the less reactive PAHs show similar rate constants when adsorbed on graphite or silica particles, whereas the most reactive compounds are slightly more reactive when adsorbed on silica than on graphite (Figure 9). It seems that graphite structure stabilises the PAH molecules towards ozone oxidation. This was already observed for NO_2 oxidation when PAH were adsorbed on the same particles (graphite and S5-70-500) as reported in Perraudin et al. (submitted) and may be explained by the similarity between the PAH and graphite structures. Furthermore, similarly to what was observed in the case of graphite particles, the most reactive PAHs are anthracene, benzo[a]anthracene, benzo[a]pyrene, and dibenzo[a,l]pyrene and the least reactive molecules are fluoranthene and coronene.

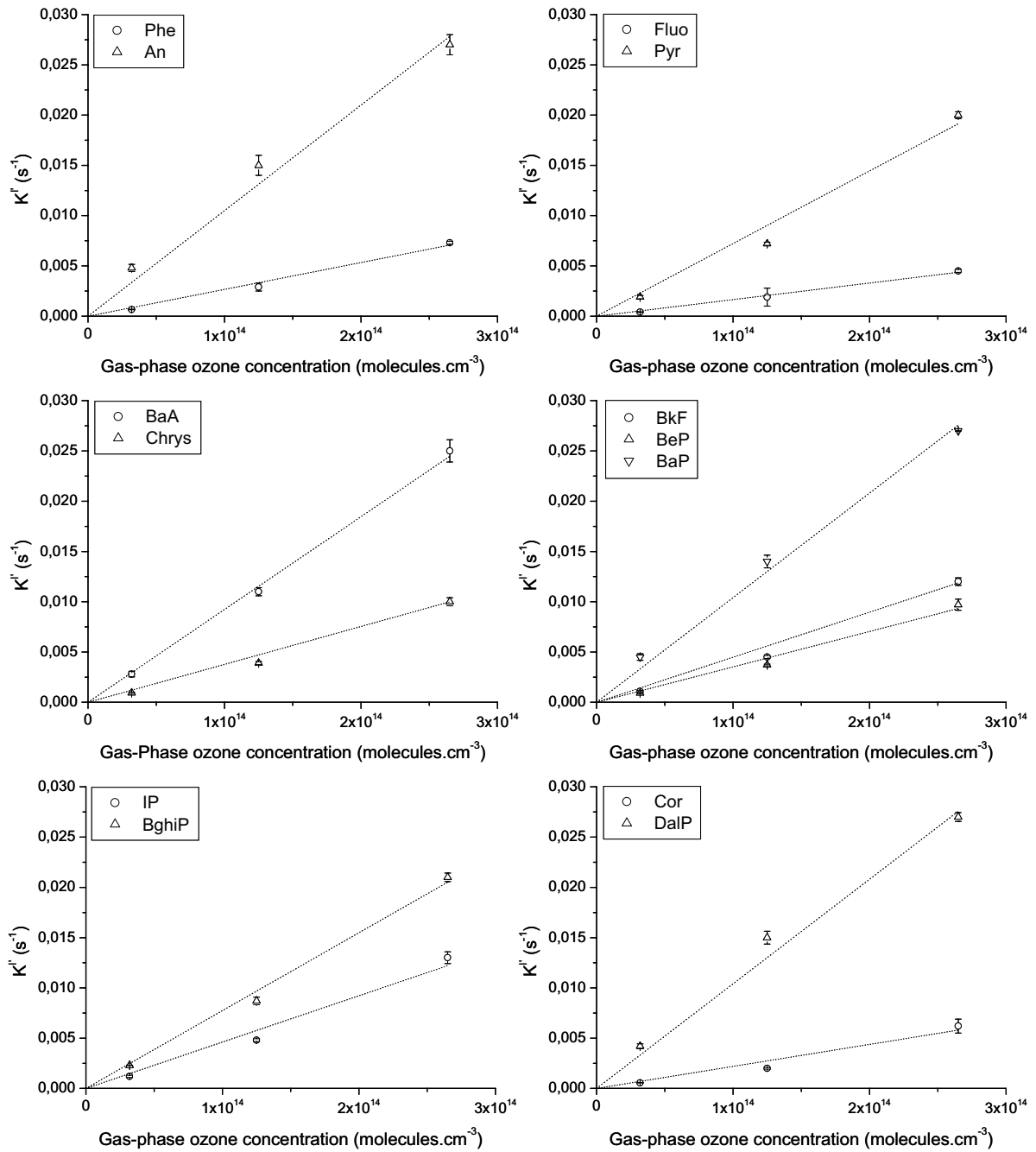


Figure 8. Pseudo-first order rate constants for PAHs adsorbed on S5-70-500 particles as a function of gas-phase ozone concentration and corresponding linear regressions.

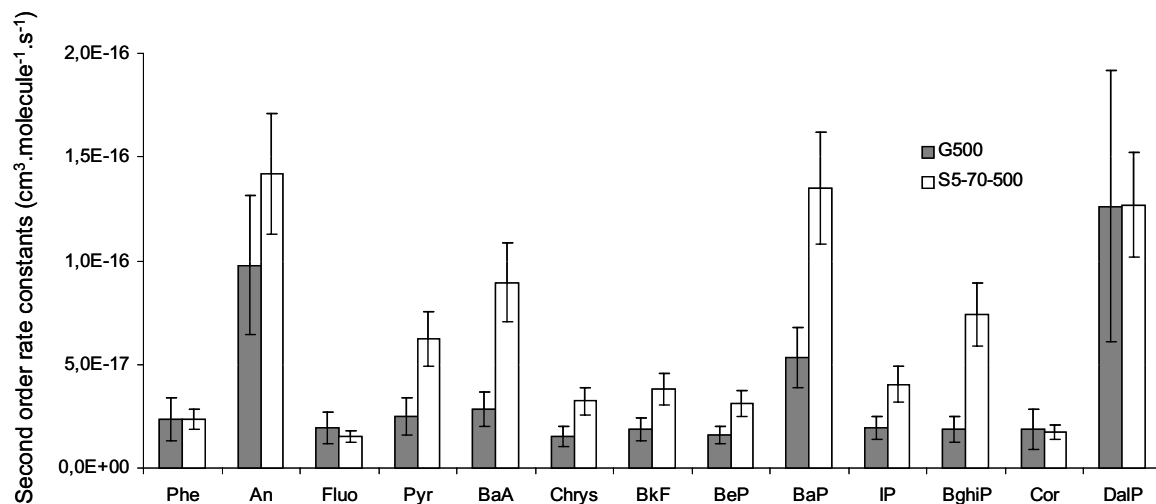


Figure 9. Comparison of second order rate constants for the reaction of O_3 with PAHs adsorbed on different types of silica particles.

3. 5. 2. Other silica particles

Results for three other types of silica particles are shown in Figure 10. For the sake of clarity, only one PAH decay by type of silica particles is presented in Figure 10 (phenanthrene, anthracene and pyrene here), but all second order rate constants values are reported in Figure 11. The pseudo-first order rate constants were determined for these three other types of silica with data obtained from experiment carried out at a single ozone concentration (1.3×10^{14} molecules.cm⁻³). Therefore, the uncertainty on the rate constant values is greater for these types of silica particles than for S5-70-500.

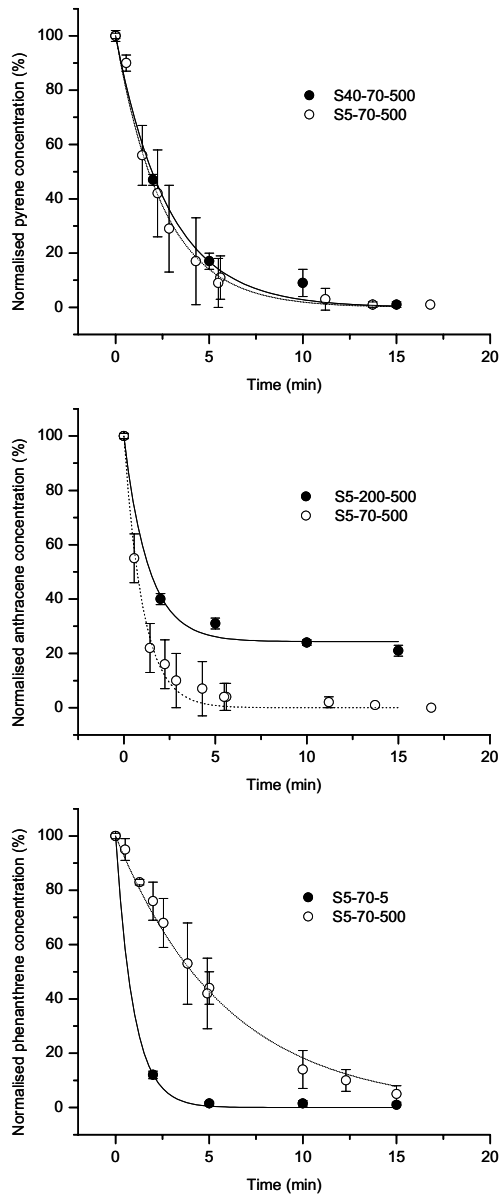


Figure 10. PAH concentration decay with ozone versus time for different types of silica particles.

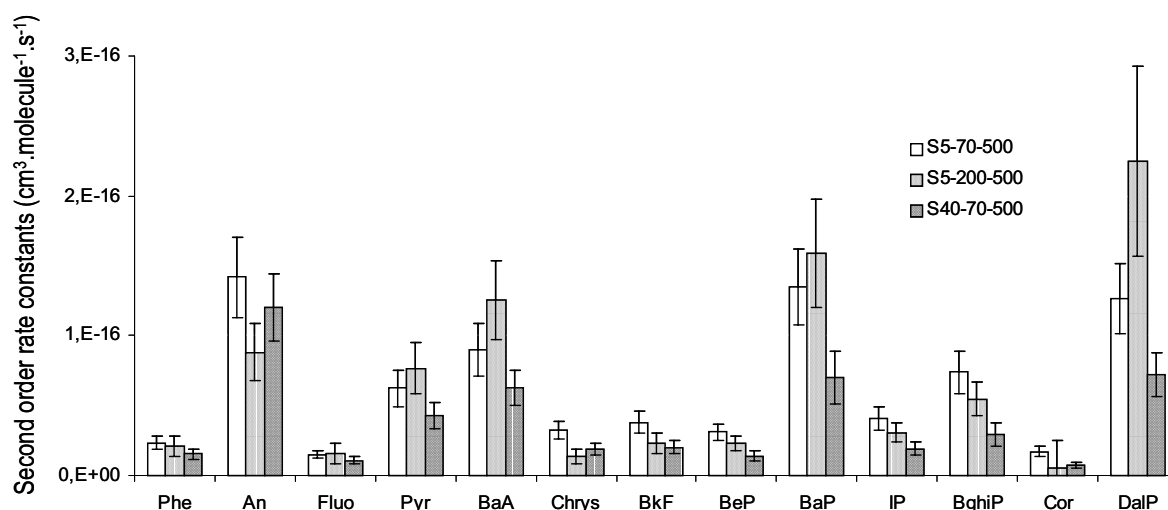


Figure 11. Second order rate constants for the reactions of ozone with PAHs adsorbed on three different types of particles.

There was no significant difference between the rate constants obtained with S40-70-500, S5-200-500 and S5-70-500 particles. PAH decays for reactions performed with S5-70-500 and S40-70-500 were perfectly superposable, illustrating that the size of the particles, in this range, has no influence on the reactivity of PAHs towards ozone. For S5-200-500, rate constants were similar to those obtained with S5-70-500, but PAH concentration decays exhibited a plateau. According to the silica particles certificate of analysis, S5-200-500 particles have larger pores than S5-70-500 particles. Therefore, the plateau cannot be explained by the difficulty for ozone to react with PAHs due to reduced pore size, and rate-limiting intra-particle (in pores) diffusion. Furthermore, whereas the plateau observed in the case of graphite particles was rather similar for the 13 studied PAHs (between 40 and 60 %), the PAH fraction that did not react with ozone varied from 10 % to 90 % for S5-200-500, and was highly dependent on the PAH molecule (Figure 12). The fraction available for ozone oxidation is greater for the most reactive PAHs (BaP, DalP) than for the least reactive PAHs (Fluo, Cor) and the plateau is reached earlier for the most reactive compounds. No trend was observed between the plateau value and intrinsic properties of the PAH molecules (molecular weight, molecular cross section, vapor pressure) which could influence the particle coating process. However, the plateau appeared to be correlated with $1/k''$ (or lifetime), except for phenanthrene and anthracene, as illustrated in Figure 12. Thus, it can be assumed that the hypothesis of the PAH aggregates presence to explain the plateau may be called into question. Moreover, the plateau also depends on the nature of the particles since the plateau levels observed in the case of graphite particles were almost similar for all PAHs whereas in the case of S5-200-500 silica particles, it was influenced by the reactivity of the PAH molecule. Finally, the plateau depends on the particles specific surface area, since no plateau was observed for S5-70-500 and S40-70-500, which exhibit higher specific surface

area than S5-200-500. All these observations may contribute to understand the mechanism describing the plateau formation, but a proper analysis of this phenomenon would require further investigations.

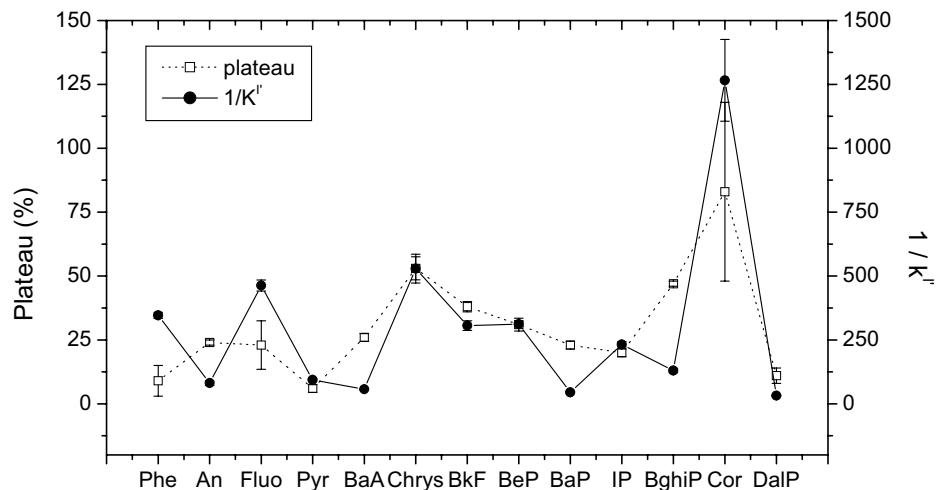


Figure 12. Correlation between the plateau level and the S5-200-500 associated PAH lifetime when exposed to ozone (1.4×10^{14} molecules.cm⁻³).

Reactions were much faster when particulate PAH concentration was of $5 \mu\text{g.g}^{-1}$ than of $500 \mu\text{g.g}^{-1}$, highlighting that PAH particulate concentration influences the ozone-initiated heterogeneous reactivity. Because of few experimental results, we can only propose an estimation of the second order rate constants in this case. They were all higher than $6 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, which is the value measured for the slowest PAH tested (fluoranthene). Alebic-Juretic et al. (1990) also already reported that rate coefficients could be different according to PAH particle loading. They tested PAH concentrations above and below the monomolecular layer coverage concentration, and they interpret the difference in reactivity as function of the nature of the supporting surface (silica or PAH). Wu et al. (1984) also reported differences in the reactivity due to the presence of PAHs aggregates. However, these results cannot really be compared to the results presented here, since for both S5-70-500 and S5-70-5 particles, PAH surface coverage was far lower than a monomolecular layer, and reactions were total (without a "plateau"), which eliminates completely the concern of PAH aggregates. Thus, a possible explanation for such a difference in reactivity is that PAHs may be adsorbed on (at least) two different types of silica surface sites. Amongst these different adsorption surface sites, PAHs would be coated first on the more reactive ones, which explains the high reactivity at low PAH concentration. However, the number of reactive surface sites would be negligible compared to the less reactive ones, which explains that at high PAH concentration, PAH decays are slower but are still described by a first exponential function.

3. 5. 3. Comparison with other kinetic studies

The rate constants values reported in the literature for similar reactions are relatively close to the values presented in this work. Alebic-Juretic et al. (1990) performed kinetic measurements for PAHs adsorbed on silica particles (specific surface area is not reported), using similar coating procedure but reaction was carried out in a fluidised-bed reactor. Our values for particulate PAH concentrations of $500 \mu\text{g.g}^{-1}$ are closer to their lowest values, obtained for more than one monolayer. However, they did not mention that they protected their particles from light exposure during reaction with ozone, and therefore, their higher values may be due to concomitant photolysis and oxidation of particulate PAHs. Wu et al. (1984) measured rate constants for benzo[a]pyrene and perylene adsorbed on fused silica plates of $1.78 \times 10^{-17} \text{ cm}^3.\text{molecule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ and $8.9 \times 10^{-16} \text{ cm}^3.\text{molecule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ respectively at room temperature. They did not perform their experiments under dark conditions and moreover measured PAHs decay by fluorescence directly on the silica plates. This may explain that their rate constant value for BaP is about 7 times higher than our value. As a matter of fact, Katz et al. (1979) reported that degradation of PAHs adsorbed on cellulose filters occurs (i) in presence of ozone (0.2 ppm) in the dark, (ii) more rapidly under simulated sunlight conditions without ozone, and (iii) even more rapidly under light irradiation combined to ozone exposure. The rate constants, which were derived from half-lives measured in their study, with ozone exposure in the dark, are 5 to 30 times lower than the rate constants obtained in the present work, highlighting the importance of the nature of the solid support.

3. 6. Atmospheric relevance of these reactions

3. 6. 1. Comparison with other PAH heterogeneous chemical oxidations

In the work conducted previously in our group by Estève et al. (2004) with similar graphite particles, similar PAH concentrations, but other oxidants (OH and NO_2), second order rate constants for the different PAHs range in the same order of magnitude (see Table 4), when considering a single oxidant. Second order rate constants are rather similar for the oxidation of adsorbed PAHs by NO_2 and O_3 , but 10^5 times higher in the case of OH radical. Moreover, anthracene, benzo[a]pyrene (and dibenzo[a,l]pyrene for ozone only) were the most reactive molecules whatever the oxidants tested.

3. 6. 2. Comparison with PAH heterogeneous photodegradation

Particulate PAHs degradation by ozone oxidation should be compared to photodegradation to evaluate which process is the most relevant for atmospheric chemistry. Although heterogeneous photolysis of PAHs has been studied since more than thirty years (Katz et al.,

1979, Korfmacher et al., 1979), interpretation of these experiments is not straightforward and strongly depends on many parameters such as the nature of the particles, the light wavelength and power, which are not always precisely reported. Moreover, some studies of PAH photodegradation were performed in presence of oxidants such as ozone or nitrogen oxides (Kamens et al., 1985). However, it can be retrieved from these studies that heterogeneous photolysis of PAHs may be competitive with ozone oxidation in atmospheric conditions during the day when occurring on mineral particles.

3. 6. 3. Comparison with gas-phase ozone reactions

Gas phase reactions of ozone were studied for the most volatile PAHs. Atkinson and Aschmann (1986) report an upper value of $3 \times 10^{19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for the reaction of ozone with gaseous naphthalene at $295 \pm 1 \text{ K}$. They report also a second order rate coefficient of $5 \times 10^{19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ as an upper limit for acenaphthene and $5.5 \times 10^{16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ with an uncertainty of a factor of 2 for acenaphthylene at $296 \pm 1 \text{ K}$ (Atkinson and Aschmann, 1988). Kwok et al. (1994 and 1997) investigated reactions of fluorene and phenanthrene with ozone and measured rate coefficients of $2 \times 10^{19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ as upper limit and $4.0 \pm 1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectively. Therefore, whatever the nature of the particle, the particulate PAH concentration and the gaseous ozone concentration, surface reactions are undoubtedly more rapid than gas-phase reactions and have to be considered in atmospheric simulations of PAH chemistry.

3. 6. 4. Some PAH atmospheric lifetimes

In Table 5, PAH lifetimes were calculated to illustrate their atmospheric chemical reactivities in remote areas ($[\text{O}_3] = 25 \text{ ppb}$, $[\text{OH}] = 0.01 \text{ ppt}$, $[\text{NO}_2] = 1 \text{ ppb}$), and in polluted areas ($[\text{O}_3] = 500 \text{ ppb}$, $[\text{OH}] = 0,4 \text{ ppt}$, $[\text{NO}_2] = 500 \text{ ppb}$). In clean air conditions, the most important chemical degradation process to remove particulate PAH is heterogeneous oxidation, whatever the nature of the particles. In polluted air conditions, OH initiated gas-phase reactions, heterogeneous O_3 and NO_2 oxidation are three competitive processes, depending on the PAH structure, the particles nature and the oxidant concentration.

	Clean air conditions			Polluted air conditions		
	[O ₃]=25ppb	[OH]=0,01p pt	[NO ₂]=1ppb	[O ₃]=500ppb	[OH]=0,4p pt	[NO ₂]=500p pb
Gaseous PAHs	^(a) 40 days (Phe)	^(a, c) 4 days (Phe, An, Fluo)	^(d)	^(a) 2.5 days (Phe)	^(a, c) 1.5 hour (Phe, An, Fluo)	^(d)
PAHs adsorbed on mineral particles	^(b) from 3 hours (An, BaP, DaIP) to 24 hours (Fluo, Cor)	^(d)	^(f) from 12 hours (BaP) to > 1 year (fluoranthene)	^(b) from 10 min (An, BaP, DaIP) to 1 hour (Fluo, Cor)	^(d)	^(f) from 3 minutes (BaP) to > 1 month (Fluo) ^(g)
PAHs adsorbed on carbonaceous particles	^(b) from 4.5 hours (An, BaP, DaIP) to 24 hours (Fluo, Cor)	^(e) from 1 to 2 weeks on graphite ^(e) > 1month on diesel exhaust	^(e) > 1 year for graphite ^(g) > 1 year for wood smoke	^(b) from 15 min (An, BaP, DaIP) to 24 hours (Fluo, Cor)	^(e) from 4 to 8 hours on graphite ^(e) > 1week on diesel exhaust	^(e) about 45 min for graphite ^(g) > 1 year for wood smoke

Table 5. Atmospheric lifetimes of PAHs calculated from different studies.

- (a) Kwok et al., 1994.
- (b) This work, with S5-70-500 and graphite for mineral and carbonaceous particles.
- (c) Kwok et al., 1997.
- (d) No available data.
- (e) Estève, 2002.
- (f) Perraudin et al., submitted.
- (g) Kamens et al., 1985.

4. Conclusions

In this study, rate constants were measured for the reactions of ozone with 13 polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on graphite and silica particles. PAH concentration decay were measured and fitted by first order exponential function, with or without a plateau, proving the elementarity of the reaction between PAH and ozone. Moreover, pseudo-first order rate constants were measured for different gaseous ozone concentrations and were shown to be proportional. Therefore, second order rate constants were determined and hence the discussion about PAH reactivities could be extent to different types of particles and experimental conditions.

Several conclusions can be retrieved from this work. (i) The structure of the PAH influence its reactivity. Whatever, the conditions of particles loading, the ozone concentration, and nature of the particles, anthracene, benzo[a]anthracene, benzo[a]pyrene and dibenzo[a,l]pyrene were the most reactive compounds and fluoranthene, chrysene, benzo[k]fluoranthene were the least reactive compounds towards ozone oxidation. This order of reactivity was already observed in other studies, and for heterogeneous photodegradation and for other oxidants. (ii) The nature of the particle influences PAH heterogeneous reactivity. Graphite particles were shown to stabilise the most reactive PAHs towards ozone oxidation. (iii) The particle size does not influence PAH heterogeneous reactivity toward ozone. (iv) Pore size and specific surface area may influence the fraction of PAH available to ozone oxidation and the formation of a plateau. (v) The particulate PAH concentration may influence greatly the reactivity. (vi) Heterogeneous reactions of PAHs are atmospherically relevant processes, either with mineral or carbonaceous solid particles, especially compared to the homogeneous gas-phase reactivity.

In a future work, identification and quantification of PAHs oxidation products will be carried out in order to get some mechanistical information on these reactions and compare the so-obtained products with oxy-PAHs found on atmospheric particulate matter. Kinetics studies of ozone reactions with particulate PAHs will also been performed with real atmospheric particles such as diesel exhaust and urban dust.

Acknowledgments

The authors wish to thank the PRIMEQUAL Programme of the French Ministry of Ecology and Sustainable Development, the CNRS and the Aquitaine Region for their financial support.

References

- Afeti, G. M. and Resch, F. J., 2000: Physical characteristics of Saharan dust near the Gulf of Guinea, *Atmos. Environ.*, **34**, 1273-1279.
- Alebić-Juretić, A., Cvitaš, T. and Klasinc, L., 1990: Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbons degradation with ozone on silica gel carrier, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 62-66.

- Atkinson, R. and Aschmann, S. M., 1986: Kinetics of the reactions of naphthalene, 2-methyl naphthalene, and 2,3-dimethyl naphthalene with OH radicals and with O₃, at 295 ± 1 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, **18**, 569-573.
- Atkinson, R. and Aschmann, S. M., 1988: Kinetics of the reactions of acenaphthene and acenaphthylene and structurally-related aromatic compounds with OH radicals and with O₃ at 295 ± 1 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, **20**, 513-539.
- Behymer, T. D. and Hites, R. A., 1985: Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1004-1006.
- Brasseur, G. P., Orlando, J. J. and Tyndall, G. S., 1999: *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Oxford University Press, NY, USA, pp. 530-534.
- Brorström, E., Grennfelt, P. and Lindskog, A., 1983: The effect of nitrogen dioxide and ozone on the decomposition of particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons during sampling from the atmosphere, *Atmos. Environ.*, **17**, 601-605.
- Calvert, J.G., Atkinson, R., Becker, K. H., Kamens, R. M., Seinfeld, J. H., Wallington, T. J. and Yarwood, G., 2002: *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons*. Oxford University Press, New York, NY, USA, pp.346-397.
- Carrico, C. M., Bergin, M. H., Shrestha, A. B., Dibb, J. E., Gomes, L. and Harris, J. M., 2003: The importance of carbon and mineral dust to seasonal aerosol properties in the Nepal Himalaya, *Atmos. Environ.*, **37**, 2811-2824.
- De Abrantes, R., de Assunção, J. V., Pesquero, C. R., 2004: Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty diesel vehicles exhaust, *Atmos. Environ.*, **38**, 1631-1640.
- Estève, W., 2002: *Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques sur des particules carbonées d'intérêt atmosphérique : Développements analytiques, cinétiques et mécanistique*, PhD thesis, University of Bordeaux.
- Estève, W., Budzinski, H. and Villenave, E., 2004 : Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO₂ and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1 : PAHs adsorbed on 1-2 µm calibrated graphite particles, *Atmos. Environ.*, in press.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, J. N., 1986: *Atmospheric Chemistry, Fundamentals and Experimental Techniques*. John Wiley and Sons, Wiley-Interscience, USA.
- Friedlander, S. K., 2000: *Smoke, Dust and Haze, Fundamentals of Aerosol Dynamics*, K. E. Gubbins (ed), Oxford University Press, New York, NY, USA.
- Ghigo, G., Maranzana, A., Tonachini, G., Zichovich-Wilson, C. M. and Causà, M., 2004: Soot and its functionalization under atmospheric or combustion conditions by density functional theory within molecular (polycyclic-aromatic-hydrocarbon-like) and periodic methodologies, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3215-3223.

- Greenberg, A., 1999: Chemical and health consequences of particle/vapor partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and their derivatives, in D. A. Lane (ed) *Gas and Particle Phase Measurements of Atmospheric Organic Compounds*. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, pp.1.
- Hanai, T., 2004: Analysis of the mechanism of retention on graphitic carbon by a computational chemical method, *J. Chrom. A*, **1030**, 13-16.
- Hanisch, F., Crowley, J. N., 2001: Heterogeneous reactivity of gaseous nitric acid on Al₂O₃, CaCO₃, and atmospheric dust samples: a Knudsen cell study, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 3096-3106.
- Kamens, R., Perry, J. M., Saucy, D. A., Bell D. A., Newton D. L. and Brand, B., 1985: Factors which influence PAH decomposition in airborne wood smoke particles, *Environ. Int.*, **11**, 131-136.
- Katz, M., Chan, C., Tosine, H. and Sakuma, T., 1979: Relative rates of photochemical and biological oxidation (in vitro) of polynuclear aromatic hydrocarbons, *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons : Chemistry and biology, carcinogenesis and mutagenesis, 3rd international symposium (1978)*, pp. 171-189.
- Kaupp, H. and McLachlan, M. S., 2000: Distribution of polychlorinated dibenzo-P-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the full size range of atmospheric particles, *Atmos. Environ.*, **34**, 73-83.
- Keith, L. H. and Telliard, W. A., 1979: Priority pollutants. I. A perspective view, *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 416-423.
- Kittelson, D. B., 1998: Engines and nanoparticles: a review, *J. Aerosol Sci.*, **29**, 575-588.
- Köllensperger, G., Friedbacher, G. and Grassenbauer, M., 1998: In-situ investigation of aerosol particles by atomic force microscopy, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **361**, 716-721.
- Korfmacher, W. A., Natusch, D. F. S., Taylor, D. R., Wehry, E. L., Mamantov, G., 1979: Thermal and photochemical decomposition of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons, in P.W. Jones, P. Leber (ed), *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*. Ann Arbor Science Publishers, MI.
- Kwok, E. S. C., Harger, W. P., Arey, J. and Atkinson, R., 1994: Reactions of gas-phase phenanthrene under simulated atmospheric conditions, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 521-527.
- Kwok, E. S. C., Atkinson, R. and Arey, J., 1997: Kinetics of the gas-phase reactions of indan, indene, fluorene and 9,10-dihydroanthracene with OH radical, NO₃ radicals and O₃, *Int. J. Chem. Kinet.*, **29**, 299-309.
- Lary, D. J., Shallcross, D. E. and Toumi, R., 1999: Carbonaceous aerosols and their potential role in atmospheric chemistry, *J. Geophys. Res.*, **104**, 15929-15940.

- Lelièvre, S., Bedjanian, Y., Pouvesle, N., Delfau, J.-L., Vovelle, C. and Le Bras, G., 2004: Heterogeneous reaction of ozone with hydrocarbon flame soot, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 1181-1191.
- Letellier, M., 1998 : *Extraction assistée par micro-ondes de contaminants organiques dans les matrices environnementales*, PhD thesis, University of Bordeaux.
- Lindskog, A., Brorström-Lunden, E. and Sjödin, Å., 1985: Transformation of reactive PAH on particles by exposure to oxidized nitrogen compounds and ozone, *Environ. Int.*, **11**, 125-130.
- May, W. E. and Trahey, N. M., 7 november 2000: *Certificate of Analysis Standard Reference Material® 2975*, Gaithersburg, MD.
- May, W. E. and Trahey, N. M., 31 January 2001: *Certificate of Analysis Standard Reference Material® 1649a*, Gaithersburg, MD.
- Michel, A. E., Usher, C. R. and Grassian, V. H., 2003: Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts, *Atmos. Environ.*, **37**, 3201-3211.
- Murr, L. E. and Bang, J. J., 2003: Electron microscope comparisons of fine and ultra-fine carbonaceous and non-carbonaceous, airborne particulates, *Atmos. Environ.*, **37**, 4795-4806.
- Murray, R. W., Pillay, M. K., Snelson, M. J., 1991: Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by atmospheric oxidants, *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons : measurements, means and metabolism, 11th International Symposium (1987)*, pp. 615-628.
- Nguyen, T. H., Brown, R. A. and Ball, W. P., 2004: An evaluation of thermal resistance as a measure of black carbon content in diesel soot, wood char, and sediment, *Org. Geochem.*, **35**, 217-234.
- Naumova, Y. Y., Offenberg, J. H., Eisenreich, S. J., Meng, Q., Polidori, A., Turpin, B. J., Weisel, C. P., Morandi, M. T., Colome, S. D., Stock, T. H., Winer, A. M., Alimokhtari, S., Kwon, J., Maberti, S., Shendell, D., Jones, J. and Farrar, C., 2003: Gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in coupled outdoor/indoor atmospheres, *Atmos. Environ.*, **37**, 703-719.
- Pitts, J. N. Jr., Winer, A. M., Lokensgard, D. M., Shaffer, S. D., Tuazon, E. C. and Harris, G. W., 1981: Interactions between diesel emissions and gaseous copollutants in photochemical air pollution: Some health implications, *Environ. Int.*, **5**, 235-242.
- Pitts, J. N. Jr., Paur, H.-R., Zielinska, B., Arey, J., Winer, A. M., Ramdahl, T. and Mejia, V., 1986: Factors influencing the reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on filters and ambient POM with ozone, *Chemosphere*, **15**, 675-685.

- Pöschl, U., Letzel T., Schauer C. and Niessner R., 2001: Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo(a)pyrene: O₃ and H₂O adsorption, benzo(a)pyrene degradation, and atmospheric implications, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 4029-4041.
- Poster, D. L., Hoff, R. M. and Baker, J. E., 1995: Measurement of the Particle-Size Distributions of Semivolatile Organic Contaminants in the Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1990-1997.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüghlin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Ten Brink, H., Tørseth, K. and Wiedensohler, A., 2004: A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos. Environ.*, **38**, 2579-2595.
- Rossi, M. J., 1996: Atmospheric pollution: the role of heterogeneous chemical reactions, *Chimia*, **50**, 199-208.
- Schnelle-Kreis, J., Gebefügi, I., Welzl, G., Jaensch, T. and Kettrup, A., 2001: Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich, *Atmos. Environ.*, **35** supplement No1, S71-81.
- Smith, D. M. and Chughtai, A. R., 1997: Photochemical effects in the heterogeneous reaction of soot with ozone at low concentrations, *J. of Atmos. Chem.*, **26**, 77-91.
- Sobanska, S., Coeur, C., Maenhaut, W. and Adams, F., 2003: SEM-EDX Characterisation of Tropospheric Aerosols in the Negev Desert (Israel), *J. Atmos. Chem.*, **44**, 299-322.
- Stephens, S., Rossi, M. J., Golden, D. M., 1986: The heterogeneous reaction of ozone with carbonaceous surfaces, *Intern. J. of Chem. Kinet.*, **18**, 1133-1149.
- Sze, S.-K., Siddique, N., Sloan, J. J. and Escribano, R., 2001: Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols, *Atmos. Environ.*, **35**, 561-568,
- Tsapakis, M. and Stephanou, E. G., 2003: Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling, *Atmos. Environ.*, **37**, 4935-4944.
- Underwood, G. M., Li, P., Al-Abadleh, H. and Grassian, V. H., 2001: A Knudsen Cell Study of the Heterogeneous Reactivity of Nitric Acid on Oxide and Mineral Dust Particles, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 6609-6620.
- Van Vaeck, L. and Van Cauwenberghe, K., 1984: Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons on diesel particulate matter upon exposure to ppm levels of ozone, *Atmos. Environ.*, **18**, 323-328.
- Wu, C.-H., Salmeen, I. and Niki, H., 1984: Fluorescence spectroscopic study of reactions between gaseous ozone and surface-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 603-607.

- Zielinska, B., Sagebiel, J., Arnott, W. P., Rogers, C. F., Kelly, K. E., Wagner, D. A., Lighty, J. S., Sarofim, A. S. and Palmer, G., 2004: Phase and size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel and gasoline vehicle emissions. *Environ. Sci. Tech.*, **38**, 2557-2567.
- Zhang, D., Zang, J., Shi, G., Iwasaka, Y., Mastuki, A. and Trochkin, D., 2003: Mixture state of individual Asian dust particles at a coastal site of Qingdao, China, *Atmos. Environ.*, **37**, 3895-3901.

Identification and quantification of the major ozonation products
of particulate phenanthrene and anthracene

Identification et quantification des produits majoritaires issus de
la réaction de l'ozone avec le phénanthrène et l'anthracène
adsorbés sur des particules

Emilie Perraudin, Hélène Budzinski, Eric Villenave

Article prochainement soumis à Environmental Science and Technology

Résumé

Ce travail a consisté à étudier les produits formés lors de la réaction de l'ozone avec le phénanthrène ou l'anthracène particulaire. Au cours de cette étude, le protocole analytique a été optimisé pour l'identification de ces produits, puis pour leur quantification. Le 1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde, d'une part, l'antrone et l'antraquinone, d'autre part ont été identifiés comme produits d'ozonation du phénanthrène et de l'anthracène respectivement. Ces mêmes produits ont été identifiés à la fois dans le cas de particules de graphite et de particules de silice. Le suivi quantitatif des composés parents et des produits formés a ensuite été effectué en fonction du temps d'exposition à l'ozone ($[O_3] = 6 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³). Ainsi, il a été montré que la vitesse de formation du 1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde coïncide avec la vitesse de disparition du phénanthrène, prouvant que ce composé est le quasi-unique produit d'ozonation de ce HAP, selon une réaction élémentaire avec l'ozone. Par ailleurs, la disparition de l'anthracène n'est pas complètement expliquée par la formation d'antrone et d'antraquinone, indiquant ainsi que tous les produits d'oxydation n'ont pas été identifiés.

Abstract

In this study, the oxidation products of the reaction of ozone with particulate phenanthrene and anthracene were investigated. Experimental conditions were optimised for the identification and the quantification of oxidation products. 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde on one hand, anthrone and anthraquinone on the other hand, were found to be the main products of phenanthrene and anthracene respectively, when exposed to gas-phase ozone, and adsorbed on two types of different model particles (graphite and silica). Quantification of the parent and their corresponding oxidised compounds was carried out in the case of silica particles only, for different ozone exposure times. Phenanthrene decay rate was found to be equal to the 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde formation rate, within uncertainties, indicating that this compound is the main primary oxidation product. Anthracene decay was not completely compensated by the formation of anthrone and anthraquinone, suggesting the existence of other oxidation products in this case.

Introduction

By penetrating inside the respiratory system, atmospheric particles, and particularly fine particles (diameter < 2.5 μm), may induce physical damages and expose the body to organic and metallic contaminants associated to the particles. Amongst the wide range of contaminants found on atmospheric aerosols, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and by-products are intensively studied because of their potentially carcinogenic and direct-mutagenic activities. PAHs are emitted into the atmosphere mainly through incomplete combustion processes such as fossil fuel and biomass burning, and about 90 % of PAH emissions are anthropogenic (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986). Due to their low vapour pressure, PAHs are partitioned in the atmosphere between the gas and the solid phases. PAHs have been found associated to the whole size range of atmospheric particles, from the smallest (100 nm) up to the largest (1 μm) and PAHs with 5 aromatic rings or more are found predominantly adsorbed onto particulate matter (Calvert et al., 2002). In the atmosphere, PAHs may undergo photochemical degradation and thereby form by-products, such as hydroxy-PAHs, nitro-PAHs, quinones, whose toxicity, carcinogenicity or mutagenicity are elevated.

The identification of PAH ozonation products has already been reported in previous works, for gas-solid reactions, involving mainly benzo[a]pyrene (Pitts et al., 1980, Van Cauwenberghe et al., 1984, Letzel et al., 1999) and liquid phase reactions, involving other PAHs such as chrysene (Luster-Teasley et al., 2002), benzo[a]anthracene (Yao et al., 1998a), pyrene (Yao et al., 1998b) and acenaphthene (Rivas et al., 2000). Kinetic data are already available for these reactions (Kamens et al., 1985, Alebic-Juretic et al., 1990, Pöschl et al., 2001, Perraudin et al., submitted) and the rate constants reported in the literature highlight that ozone degradation of particulate PAHs is relevant in atmospheric conditions. The present work focused on the identification and the quantification of the degradation products of phenanthrene and anthracene adsorbed on solid particles in the presence of ozone. Ozone was chosen as oxidant for this study since it is measured at high concentrations in polluted atmospheres, such as in some urban areas, concomitantly to high levels of PAHs emissions.

Phenanthrene and anthracene were selected for the present work since the oxidation products of these two compounds have already been studied for other atmospheric oxidants such as NO_2 and OH radicals (Estève et al., 2004). Moreover, these two PAHs being isomers, the influence of the structure of the molecule on the nature of products oxidation will be studied.

The choice of the particles for the study of atmospheric gas/solid reactions is particularly difficult considering the criteria of repeatability and representativity. Moreover, atmospheric

particles may contain such a complex mixture of organic compounds, such as alkanes, alkenes, aromatics, halogens organics as well as oxygenated and nitrated derivatives (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986), that it is not possible to study a single reaction and isolate the products formed along this reaction. To avoid any interference, simple and well-characterised particles were selected for this study. Silica and graphite were respectively chosen to model mineral and carbonaceous atmospheric particles, similarly to previous works (Underwood et al., 2001, Wu et al., 1984, Murray et al., 1987, Alebic-Juretic et al., 1990, Sze et al., 2001, Köllensperger et al., 1998, Estève et al., 2004).

Material and methods

Chemicals

The list of compounds used in this study, as well as their purity and supplier are presented in Table 1.

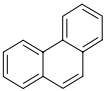
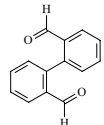
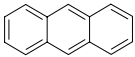
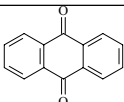
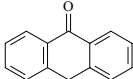
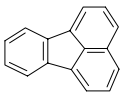
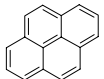
Name	Formula	Molecular weight (g.mol ⁻¹)	Purity (%)	Supplier
Phenanthrene		178	99	Sigma-Aldrich
1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde		210	97	TCI Europe
Anthracene		178	98	Labosi
Anthraquinone		208	97	Sigma-Aldrich
Anthrone		194	97	Sigma-Aldrich
Fluoranthene		202	99	Sigma-Aldrich
Pyrene		202	99	Fluka

Table 1. List of compounds and standards used in this study.

Particles

Model particles

Silica (IT70-5, Interchim) and graphite (graphite synthetic powder, 28,286-3, Aldrich) particles used in this study are presented in Table 2. They were selected because of their well-defined granulometric properties.

Particle	Calibrated diameter	Average pore size	Specific surface area	Particulate PAH concentration	Surface coverage
graphite	1-2 μm		13 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	$\sim 500 \mu\text{g}.\text{g}^{-1}$	$\sim 10 \%$
silica	5 μm	70 \AA	500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	$\sim 500 \mu\text{g}.\text{g}^{-1}$	$< 10 \%$

Table 2. Granulometric properties of the particles used in the present study.

Particle preparation and conservation

Particles were first cleaned by 3 successive ultrasonifications in dichloromethane (Ultra analysed JT Baker, Atlantic Labo) and allowed to dry at room temperature. Then, phenanthrene or anthracene was coated on silica or graphite particles via liquid-solid adsorption. The coating procedure was already described in a previous work (Estève, 2002). Particulate phenanthrene or anthracene concentration was about $500 \mu\text{g}.\text{g}^{-1}$ for graphite and silica particles. The surface coverage was thus lower than 10 % of a monomolecular layer on all particles tested.

Since particulate PAH photodegradation may occur rapidly, especially in the case of silica particles (Korfmacher et al., 1979, Behymer and Hytes, 1985), all the prepared particles were stored at room temperature, in the dark and in amber glass flasks. Silica particles coated with anthracene had to be used in the few days following the coating procedure since these particles were particularly difficult to store, and degradation may occur after their preparation.

Ozone reaction

Particulate phenanthrene and anthracene reactions with ozone were performed in a set-up already described by Perraudin et al. (submitted). Therefore only the main experimental parameters will be reported here. About 10 mg of particles were placed using a sieve (45 mm diameter, 100 μm , Sigma-Aldrich) on a glass fibre filter (QF/F 47 mm diameter, Whatman) previously cleaned by ultrasonication in dichloromethane and heated at 723 K during 4

hours. Particles were weighted before and after reaction with a calibrated balance (TR-64, Denver Instrument Company). Balance mass precision is $\pm 0.1\text{mg}$, which corresponds to about 2 % of the sample mass. Particle loss during the reaction was usually lower than the balance precision.

Ozone was generated in situ by the photolysis, at 185 nm, of a gaseous mixture of O_2 (99.995+ % purity, Messer) and N_2 (99.999+ % purity, Linde Gas). Reactions were performed in total darkness, at atmospheric pressure and room temperature. The total gaseous flow in the reactor was controlled by mass flow controllers (FC 2900 and FC 260, Tylan, Mykrolis, Moirans, France) and was held at $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Reactions were realised in pseudo-first order conditions as detailed elsewhere (Perraudin et al., submitted) and ozone concentration during these reactions was about $6 \times 10^{13} \text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$.

For the quantification experiments, phenanthrene, anthracene and ozonation products concentrations were measured at the initial time and after different times of reaction with ozone : after 2, 5, 10 minutes for phenanthrene and after 0.75, 2, 5 minutes for anthracene. Each concentration measurement was repeated three times.

PAH and product analysis

Experimental procedure

In the present work, different experimental conditions and parameters (extraction technique, use of an anti-oxidising agent, derivatisation...) were tested for the optimisation of the protocole used for the identification of the ozonation products. For their quantification, the pressurised fluid extraction (130 °C, 130 bars, 2 static cycles and 60 % flush) efficiency was compared when using dichloromethane or toluene (HPLC Grade, Scharlau, Atlantic Labo, Eysines, France) as solvent for the extraction of the identified ozonation products adsorbed on silica particles. The results obtained from these tests and both optimised procedures are detailed and discussed in the Results and Discussion section.

The end of the procedure can however be reported here since it was similar in all experiments. After the extraction step, in the case of focused microwave-assisted extraction (fMAE), the samples were filtered on glass cotton (VWR, Fontenay-sous-Bois, France), previously cleaned by three successive ultrasonications in dichloromethane. In the case of pressurised fluid extraction (PFE), filtration was carried out automatically at the end of the extraction. Then, the samples were concentrated to about 1 mL, under nitrogen stream (N_2 99.995+ % purity, Linde Gas s.a., Bassens, France) and at 65 °C. Finally, gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS) analysis was performed as detailed in the next section.

Quantification method

Particulate phenanthrene, anthracene and their subsequent products (1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde, anthraquinone, anthrone) concentrations were quantified using an internal standard, added to the sample at the beginning of the procedure. Furthermore, the internal standard (fluoranthene) was quantified by a syringe standard (pyrene), introduced at the end of the procedure. Both fluoranthene and pyrene solution concentrations were about $50 \mu\text{g.g}^{-1}$. This double quantification allows to calculate internal standard recovery yield and hence to check that internal standard, and therefore the analytes, are not lost along the analytical procedure. All the compounds used in this work are presented in Table 2.

A calibration solution was prepared by mixing phenanthrene, anthracene, products internal standard and syringe standard solutions. This calibration solution was injected before each sample sequence analysis and about every twelve samples in order to calculate the analytes response factors with respect to their internal standard as well as the internal standard response factors with respect to the syringe standard.

GC/MS analysis

Sample analyses were performed by GC/MS, using a system coupling an HP model series 6890 Gas Chromatograph with an HP model 5973 mass selective detector (Agilent Technologies, Massy, France). The column was a 30 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μm film thickness HP 5MS, Hewlett Packard (Palo Alto, CA, USA). 1 μL of each sample was introduced via pulsed splitless mode injection (purge flow = 60 mL.min^{-1} , purge time = 1 min, 25 psi pulse during 60 s). The PTV injector temperature was 270°C . The oven temperature was held at 90°C during 2 minutes, then programmed from 90°C to 330°C at a rate of 5°C.min^{-1} and held at 330°C during 5 minutes. Helium (He 99.9999+ % purity, Linde Gas S.A., Bassens, France) was used as carrier gas at a constant flow of 1 mL.min^{-1} . The interface temperature was kept at 280°C during analysis. Ionisation was realised by electron impact (70 eV) and electron multiplier voltage was $1300 \pm 50 \text{ V}$. For the product identification, mass detection was performed in scan mode (mass/charge ratio ranging from 50 to 500). For the product quantification, mass detection was performed in selected ion monitoring (SIM) mode, (dwell time = 100 ms, number of cycles per second = 1.23). The ion molecular masses were chosen to detect PAHs and oxidised PAHs.

Results and Discussion

Oxidation product identification

Optimisation of the experimental conditions

Several tests were performed in order to improve the experimental conditions used for the identification of products from the reactions of particulate phenanthrene and anthracene with ozone. These tests were carried out for phenanthrene adsorbed on silica particles, qualitatively, which means that no internal standard was added to the samples and no quantification performed, and with dichloromethane as solvent extraction. The interpretation of the results was done by comparing chromatograms for samples obtained with different experimental parameters.

First, the influence of the addition of 2-mercapto-ethanol (99 %, Acros Organics, Noisy-Le-Grand, France) on the conservation of the sample was tested. This anti-oxidising agent is often used for the analysis of labile molecules such as vitamins or hormones (Gaillard et al., 1999). In the present study, it was used to avoid post-reaction oxidation of the sample. As a matter of fact, as illustrated by Figure 1 and Figure 2, more chromatographic peaks are present for the sample processed without mercapto-ethanol (Figure 1). This indicates that a fraction of the products formed by the reaction of particulate phenanthrene with ozone, was degraded along the analytical procedure, whereas for samples containing mercapto-ethanol (Figure 2) no post-reactions occurred. 40 μL of a pure solution of 2-mercapto-ethanol were first introduced in the samples, but since this compound is quite viscous, it may cause injection syringe damages. Therefore, 40 μL of 1 % mercapto-ethanol:dichloromethane (v/v) were checked to be sufficient to prevent post oxidation (Figure 2), and were added to the following samples.

Secondly, the chromatograms of particles collected after reaction with ozone were compared when analysis by GC/MS was performed with no further sample treatment and after derivatisation of the sample using bis(trimethylsilyl)-trifluoro-acetamide (BSTFA). This derivatisation step allows to detect polar compounds that cannot be analysed normally, because of strong interactions with the stationary phase in the chromatographic column. Indeed, Figure 2 and Figure 3 highlight that some products are only detected after derivatisation (addition of 25 μL BSTFA and 65 °C during 30 minutes). The analysis of the derivatised sample (Figure 3) was performed with the rigorously same method, on a similar GC/MS apparatus, but specifically dedicated to derivatised samples analyses.

Focused microwave-assisted extraction and pressurised fluid extraction were compared for the extraction of the products of phenanthrene adsorbed on silica particles. fMAE was performed in 20 mL of dichloromethane with a power of 30 W during 10 minutes (Figure 2). PFE was carried out at 130 °C and 130 bars, with 2 static cycles and 60 % flush (Figure 4). No important difference appeared between the samples extracted with fMAE and with PFE.

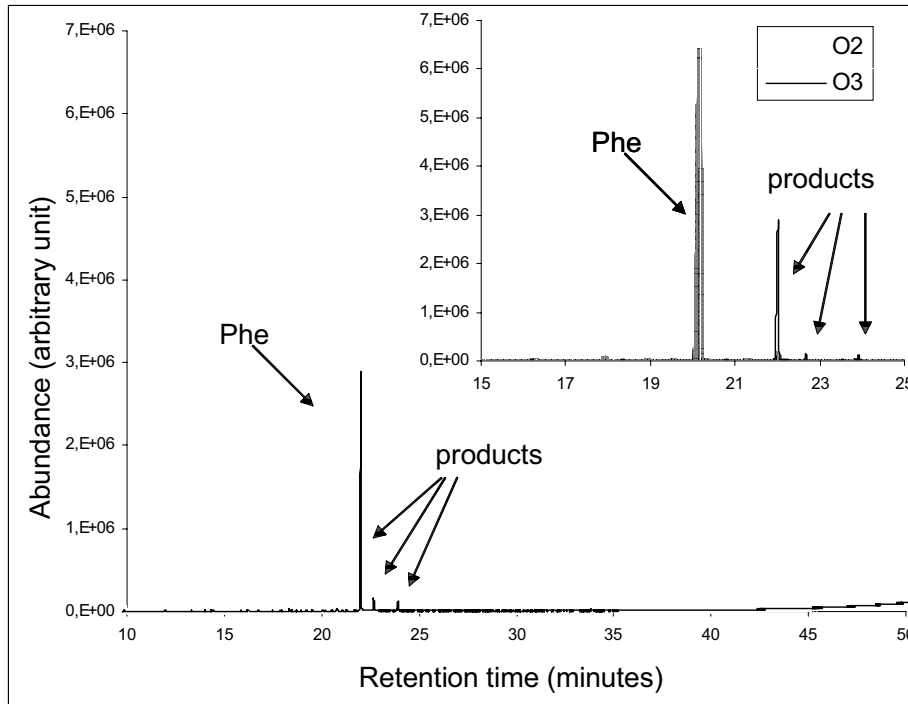


Figure 1. Chromatograms of phenanthrene-coated particles exposed during 10 minutes to O₂/N₂ flow (noted O₂) and to O₂/O₃/N₂ flow (noted O₃). These samples were extracted by fMAE, with no mercapto-ethanol added and no derivatisation.

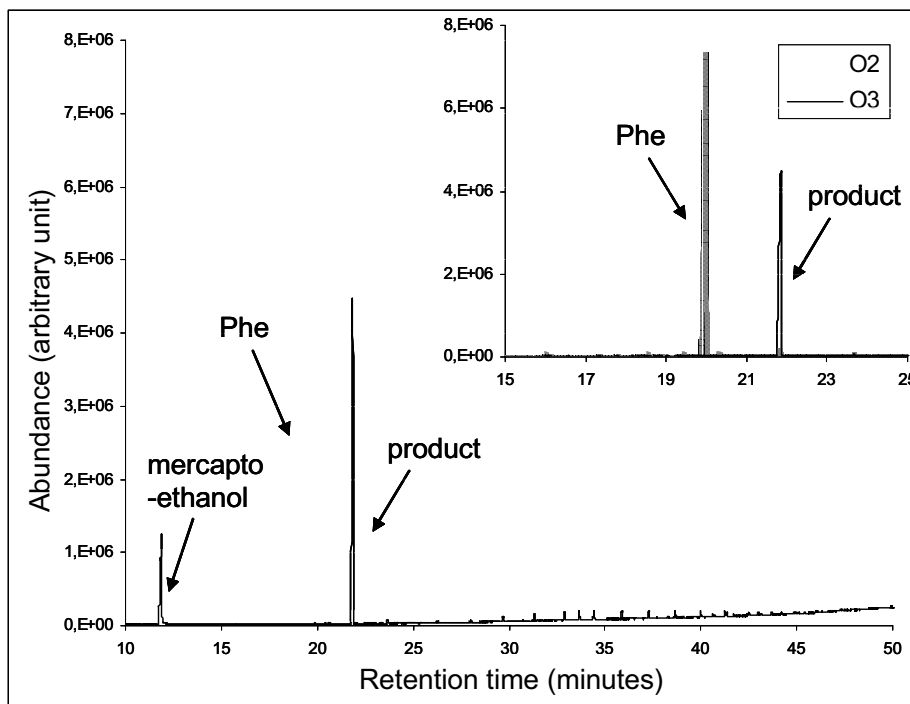


Figure 2. Chromatograms of phenanthrene-coated particles exposed during 10 minutes to O₂/N₂ flow (noted O₂) and to O₂/O₃/N₂ flow (noted O₃). These samples were extracted by fMAE, with mercapto-ethanol and no derivatisation.

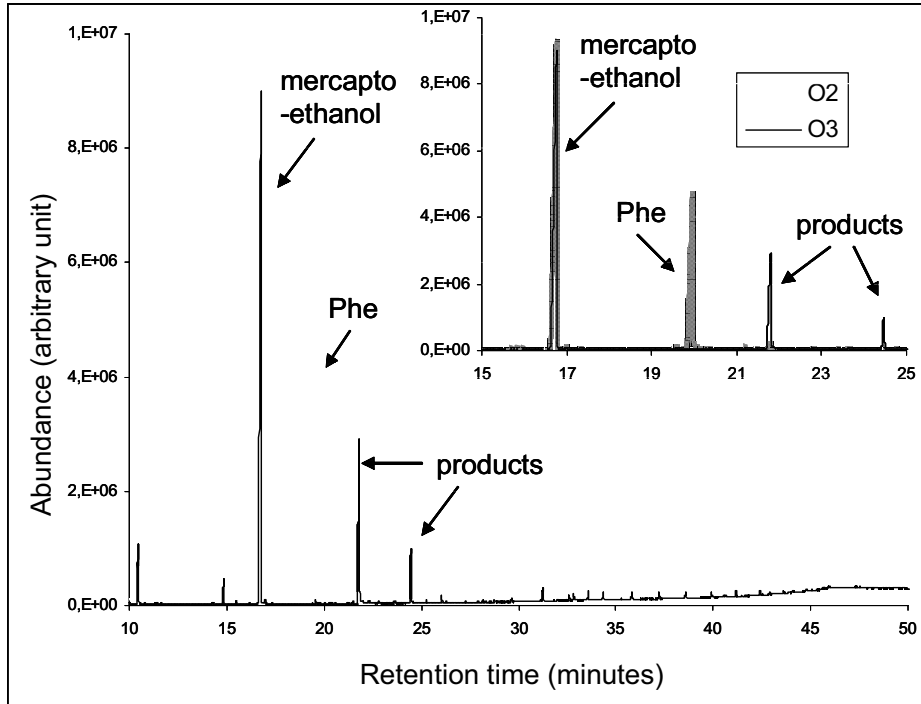


Figure 3. Chromatograms of phenanthrene-coated particles exposed during 10 minutes to O₂/N₂ flow (noted O₂) and to O₂/O₃/N₂ flow (noted O₃). These samples were extracted by fMAE, with mercapto-ethanol and derivatised using BSTFA before GC/MS analysis.

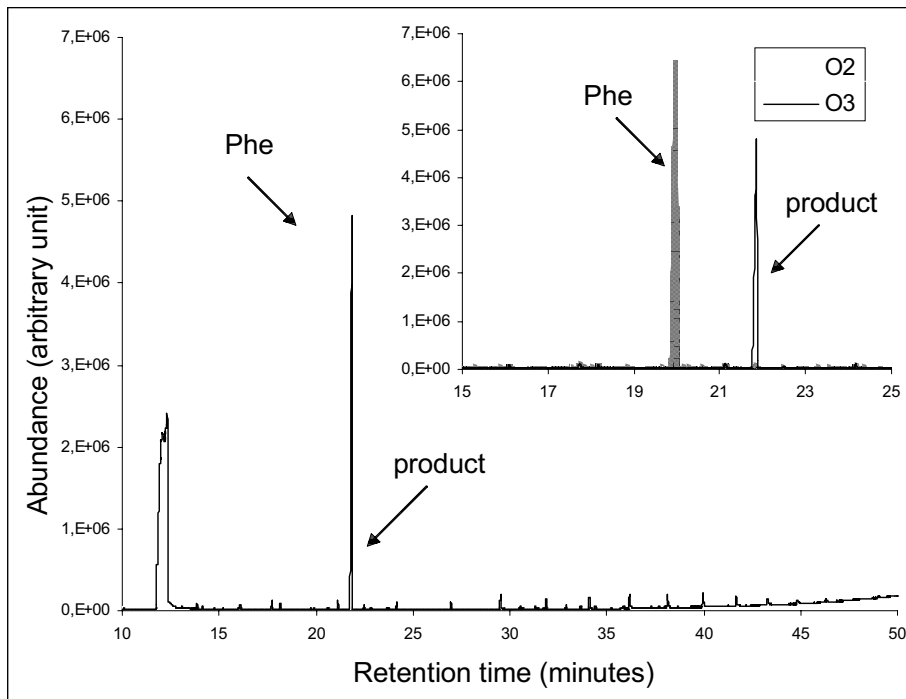


Figure 4. Chromatograms of phenanthrene-coated particles exposed during 10 minutes to O₂/N₂ flow (noted O₂) and to O₂/O₃/N₂ flow (noted O₃). These samples were extracted by PFE, with mercapto-ethanol and no derivatisation.

In the last test, the chromatograms of the samples processed with fMAE, filtration, reconcentration and derivatisation before GC/MS analysis were compared to the chromatograms of the samples where 150 μ L of BSTFA were added before the extraction. From Figure 2 and Figure 5, it appears that the extraction of two products was favoured when silica particles were derivatised during the extraction step. This has already been observed in previous studies (Pörschmann et al., 2001, Kaliszan et al., 2004, Peters et al., 2004) and may be explained by the fact that the interactions between silica surfacic groups (e.g. silanols) and PAH oxidation products adsorbed on silica surface may be different. Namely, the reactions of the derivatising agent with the polar groups present on silica surface and of the polar PAH oxidation products adsorbed on the surface, may weaken these interactions and promote the extraction of the adsorbed matter. However, it has to be noted here that the abundance of the signal is much lower on the chromatograms of the samples where the derivatisation was performed during the extraction (Figure 5). Indeed, these samples required to be diluted because of their high viscosity due to the high concentration of BSTFA, in order to prevent from any injection syringe damage. Although this procedure improved the PAH oxidation product extraction, it was not selected for the identification procedure, since no new degradation product was observed in these conditions and since it does not allow to analyse the sample without derivatisation.

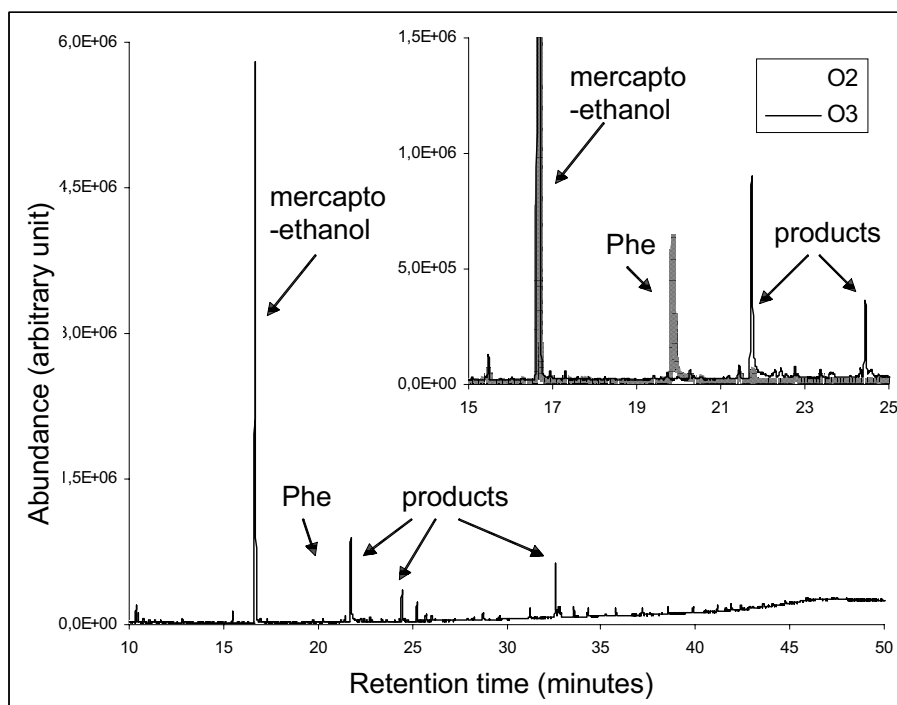


Figure 5. Chromatograms of phenanthrene-coated particles exposed during 10 minutes to O_2/N_2 flow (noted O_2) and to $O_2/O_3/N_2$ flow (noted O_3). These samples were extracted by fMAE, with mercapto-ethanol and derivatised using BSTFA during the extraction.

Finally, the optimised conditions selected for the identification procedure were as follows : addition of 40 μL mercapto-ethanol before the extraction, focused microwave-assisted extraction (30 W, 10 minutes) in dichloromethane, derivatisation (25 μL BSTFA, 30 minutes at 65 $^{\circ}\text{C}$) of the sample after a first analysis without derivatisation.

Identified oxidation products

The oxidation products were investigated for the reactions of gas-phase ozone with phenanthrene and anthracene adsorbed on graphite and silica particles. Identification was carried out by comparing the measured mass spectra with library mass spectra (NIST 98, HP Mass Spectral Libraries, 1998) and with measured standard compound mass spectra. Only the main products could be identified : 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde for the reaction of particulate phenanthrene, anthrone and anthraquinone for the reaction of anthracene. The same oxidation products were identified in the case of graphite and of silica particles. These three compounds mass spectra are presented on Figure 6, 7 and 8.

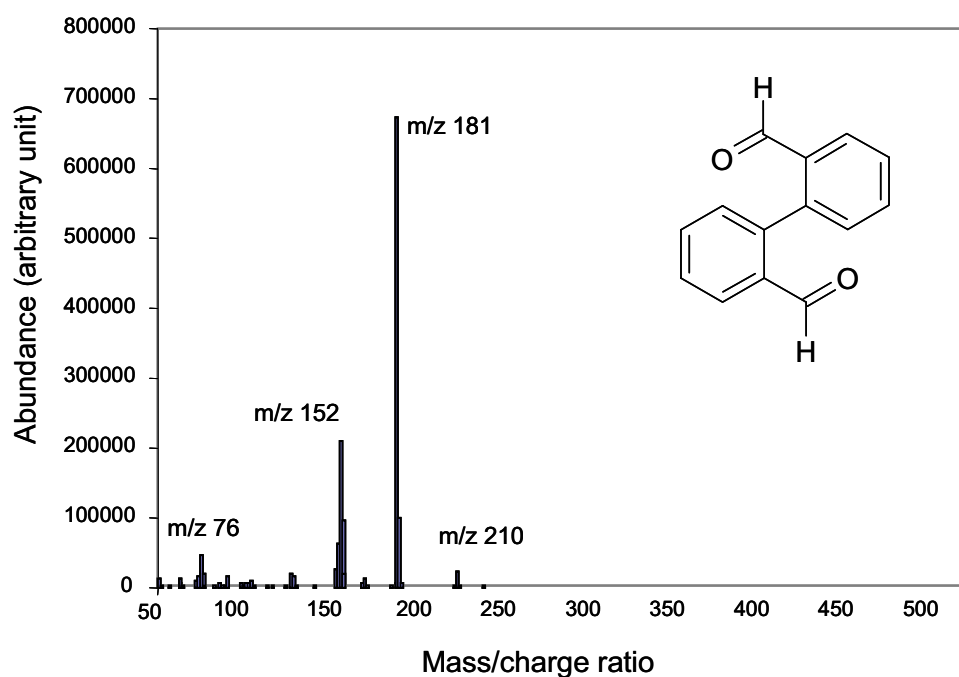


Figure 6. 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde mass spectrum.

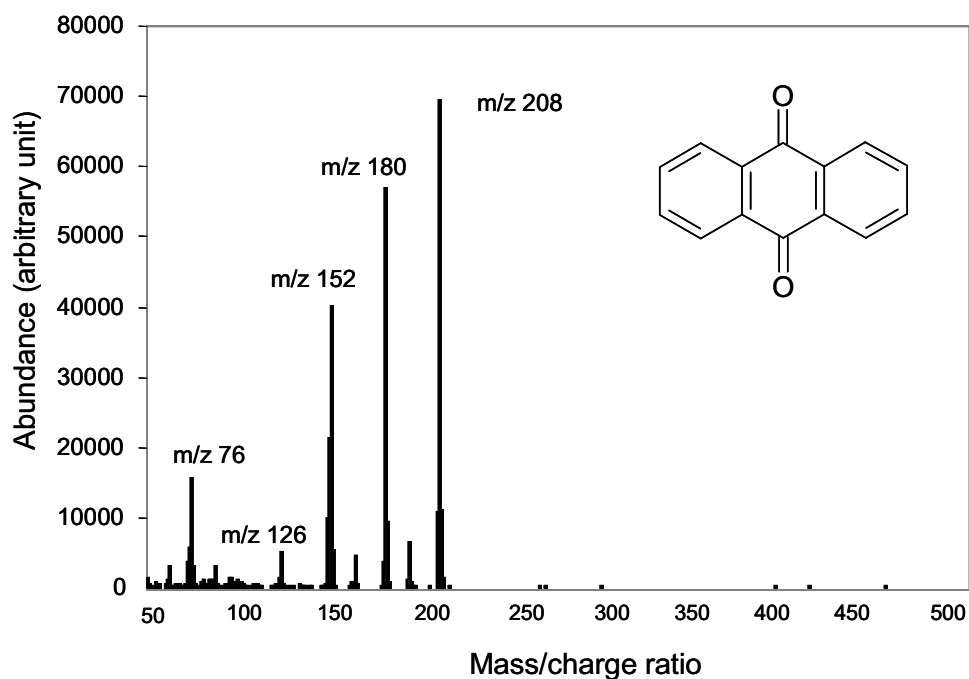


Figure 7. Anthraquinone mass spectrum.

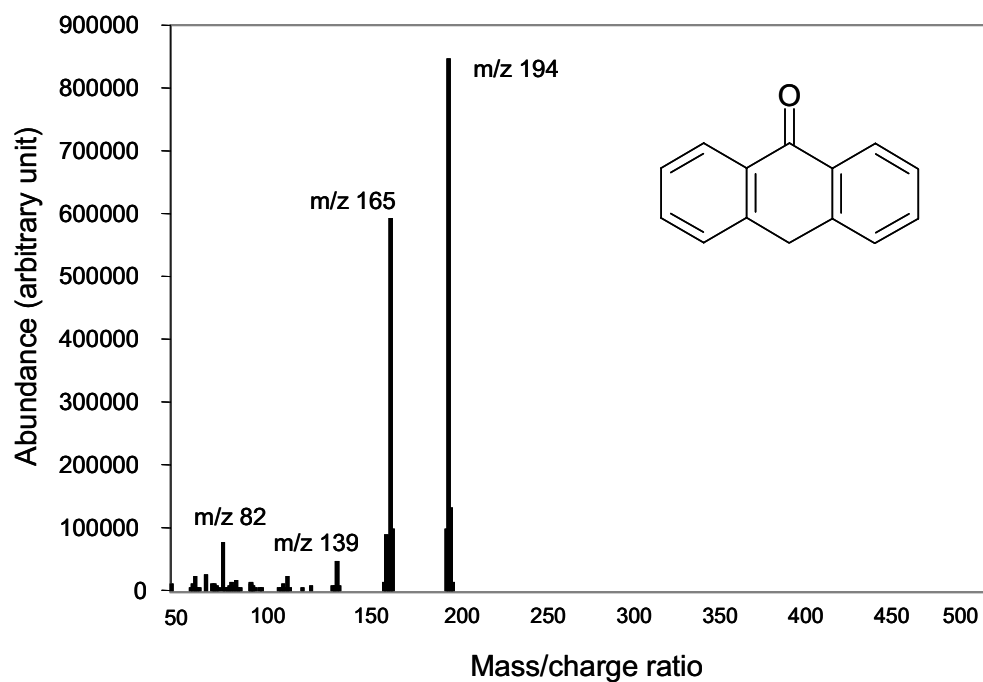


Figure 8. Anthrone mass spectrum.

To our knowledge, no study about the reaction of particulate phenanthrene or anthracene with gas-phase ozone was published in the literature. However, reactions of other particulate PAHs with gas-phase ozone have already been investigated. Benzo[a]pyrene, because of its elevated carcinogenic potency, is the most intensively studied PAH. For the reaction of ozone with benzo[a]pyrene deposited on glass fibre filters, Pitts et al. (1980) observed the

formation of benzo[a]pyrene,4-5-epoxide and benzo[a]pyrenequinones. Van Cauwenberghe et al. (1984) identified a wide range of oxidation products for benzo[a]pyrene coated on filter and exposed to gas-phase ozone. These authors explained that the oxidation products result either from a substitution (atom attack) or from a ring opening (bond attack). According to Yao et al. (1998a), the location of the ozone attack on the PAH molecule can be correlated with the lowest atom- or bond- localisation energies of the target compound. Letzel et al. (1999) also studied the reaction of gas-phase ozone with benzo[a]pyrene-coated glass fibre filter. They were able to separate and identify by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation coupled to mass spectrometry a large number of oxidation products : mono- or poly- hydroxy-benzo[a]pyrene, quinones, lactones, epoxide, and carboxylic acids.

Moreover, PAH reactions with ozone have also been investigated in the liquid phase. It is interesting to note that oxidation products containing aldehydic groups have not been identified in the previous studies, carried out at the interface between the gas-solid interface, whereas some were found when reactions occurred in organic solvent (Yao et al., 1998a, 1998b), Luster-Teasley et al., 2002, Rivas et al., 2000). Yao et al. (1998a) investigated benzo[a]anthracene ozonation in 90 % acetonitrile:water (v/v). They reported that they could discriminate two types of ozonation products, resulting (i) from the 7 or 12 position carbon attack, or (ii) from the 5,6 position bond attack. Although the experimental conditions were much different, the similarity between the products found in this study and the ones identified here has to be noted. Indeed, 5,6 benzo[a]anthracene bond positions is very similar to 9,10 phenanthrene bond position, and 7 and 12 benzo[a]anthracene C atom positions are very similar to 9 and 10 anthracene C atom positions.

Optimisation of the extraction conditions for the oxidation products quantification

The quantification of the phenanthrene and anthracene oxidation products was carried out in the case of silica particles only.

The recovery yields obtained for PFE extraction of the ozonation products adsorbed on silica particles are presented in Table 3. These results highlight that the extraction was more efficient with toluene than with dichloromethane, especially for 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde. This solvent was therefore selected as extraction solvent for the quantification of the oxidation products. Furthermore, the recovery yields, measured for 6 replicates in the case of toluene, were used to calculate the final particulate concentration of the oxidation products.

The optimised protocole used for the quantification of phenanthrene and anthracene ozonation products is described hereafter. After the reaction, 40 μ L of 1 % of 2-mercapto-ethanol:dichloromethane (v/v), and 80 μ L of fluoranthene solution (internal standard) are

added to the sample. Then, particulate compounds were extracted by PFE using the parameters described above, and the sample was concentrated. 80 μL of pyrene solution (syringe standard) are introduced in each sample which was then analysed by GC/MS. No derivatisation was performed since the identified oxidation products could be analysed directly.

Compound	Dichloromethane (n ^(*) =3)	Toluene (n ^(*) =6)
	%	%
Anthrone	61 \pm 11	89 \pm 23
Anthraquinone	106 \pm 19	125 \pm 7
1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde	48 \pm 3	64 \pm 4

Table 3. Average recovery yields and standard deviation for the extraction of the three identified oxidation products adsorbed on silica particles. (*) Number of replicates.

Kinetics of the formation of the oxidation products

Desorption

No desorption measurement was made, since it was shown in a previous study that neither phenanthrene nor anthracene desorbs from silica particles when exposed to O₂/N₂ gaseous flow of 3 L.min⁻¹ (Perraudin et al., submitted).

Oxidation of phenanthrene adsorbed on silica particles by ozone

The decrease of phenanthrene concentration and the increase of 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde concentration are illustrated by the Figure 9. It can be seen that the loss of phenanthrene corresponds, within uncertainties, to the formation of 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde along the reaction. Moreover, the phenanthrene loss rate is very similar to the 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde formation rate. The experimental data points were fitted by first-order exponential functions, and the rate constant for the decay of phenanthrene is in good agreement with the rate constant measured in a previous kinetics study for the reaction of ozone with phenanthrene adsorbed on similar silica particles. Therefore, it is proposed that phenanthrene adsorbed on silica particles react elementarily with ozone to form 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde. This oxidation product may consequently react with ozone and form other secondary oxidation products, which can explain the high number of compounds identified in previous studies on a larger time scale (Pitts et al., 1980, Van Cauwenberghe et al., 1984, Letzel et al., 1999).

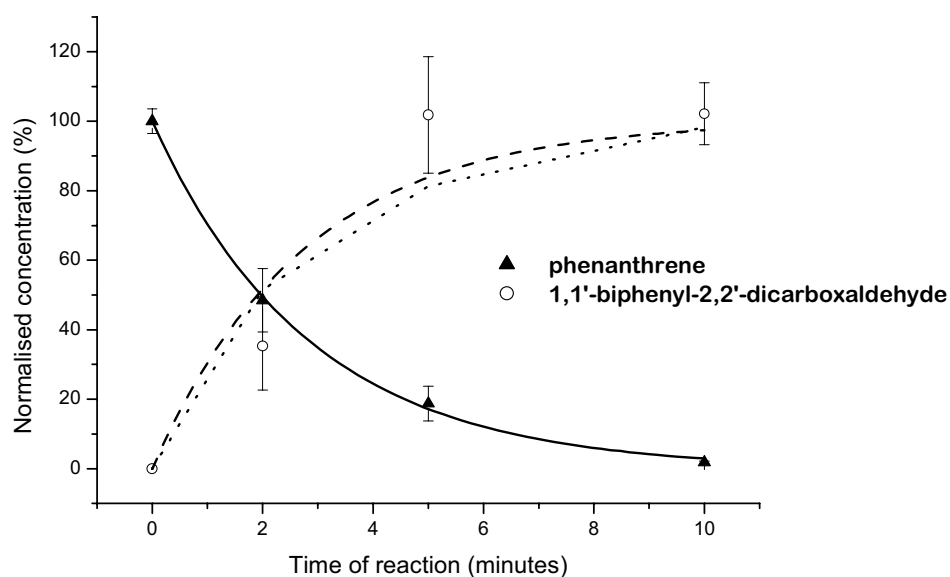


Figure 9. Phenanthrene decrease and 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde increase as a function of time of exposure to ozone flow. The solid line corresponds to phenanthrene concentration first-order exponential fit. The dotted line corresponds to 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde concentration first-order exponential fit. The dashed line corresponds to the first-order exponential fit of the loss of phenanthrene. Each experimental point is the average of three replicates.

Oxidation of anthracene adsorbed on silica particles by ozone

The decrease of anthracene concentration and the increase of anthrone and anthraquinone concentrations are illustrated in Figure 10. Experimental data points corresponding to anthracene, as well as the anthrone and anthraquinone concentrations were fitted by first-order exponential functions. Conversely to what was observed in the case of phenanthrene, the quantity of anthrone and anthraquinone formed along the reaction does not correspond to the quantity of anthracene lost by reaction with ozone. This indicates that all the oxidation products have not been identified. Anthrone and anthraquinone represent respectively about 5 % and 40 % of the loss of anthracene by reaction with ozone, whatever the time of reaction (Figure 11), meaning that the products react more slowly with ozone than anthracene.

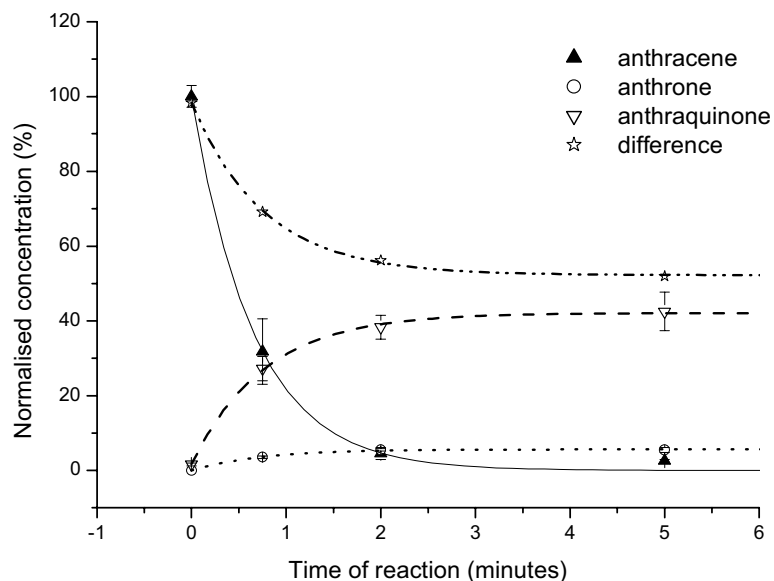


Figure 10. Anthracene decrease, anthrone and anthraquinone increase as a function of time of exposure to ozone flow. The solid line corresponds to anthracene concentration first-order exponential fit. The dotted line corresponds to anthrone concentration first-order exponential fit. The dashed line corresponds to anthraquinone concentration first-order exponential fit. The dash-dot-dotted line corresponds to the first-order exponential fit of the loss of anthracene due to the formation of non-identified oxidation products. Each experimental point is the average of three replicates.

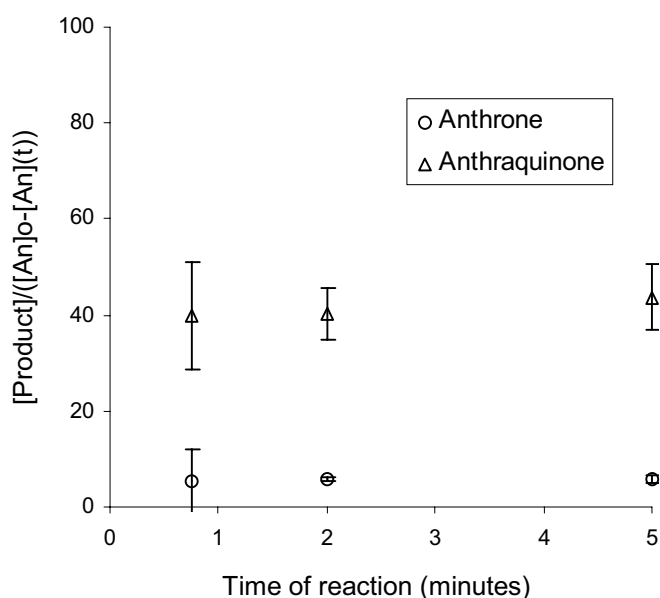


Figure 11. Normalised ratios between anthrone or anthraquinone concentration and anthracene loss as a function of time of reaction. Error bars were calculated from the standard deviations on the concentrations.

To our knowledge, no kinetic data are available concerning both the formation of products for the reaction of particulate phenanthrene and anthracene with gas-phase ozone, or their further reactions with ozone.

Conclusions and perspectives

In this study, the major degradation products of phenanthrene and anthracene adsorbed on graphite and silica particles were identified for the reaction with ozone. Namely, 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde on one hand and anthrone and anthraquinone on the other hand were found to be formed respectively during phenanthrene and anthracene ozonation. The quantitative measurements of these oxidation products as a function of time of exposure to ozone gaseous flow showed that phenanthrene loss corresponds to 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde formation. However, no definitive mechanistic information could be retrieved from the quantification of anthracene oxidation products, since anthrone and anthraquinone represent only 45 % of the oxidation products. In a future work, the other oxidation products of anthracene ozonation will be tentatively identified.

Acknowledgements

The authors wish to thank the PRIMEQUAL 2 Programme of the French Ministry of Ecology and Sustainable Development, the CNRS and the Aquitaine Region for their financial support.

References

- Alebić-Juretić, A., Cvitaš, T. and Klasinc, L., 1990: Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbons degradation with ozone on silica gel carrier, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 62-66.
- Behymer, T. D. and Hynes, R. A., 1985: Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates, *Environ. Sci. Technol.*, 19 1004-1006.
- Calvert, J.G., Atkinson, R., Becker, K. H., Kamens, R. M., Seinfeld, J. H., Wallington, T. J. and Yarwood, G., 2002: *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons*. Oxford University Press, New York, NY, USA.
- Estève, W., 2002: *Réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques sur des particules carbonées d'intérêt atmosphérique : Développements analytiques, cinétiques et mécanistique*, PhD thesis, University of Bordeaux.

- Estève, W., Budzinski, H. and Villenave, E., 2004 : Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO₂ and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1 : PAHs adsorbed on 1-2 µm calibrated graphite particles, *Atmos. Environ.*, in press.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, J. N., 1986: *Atmospheric Chemistry, Fundamentals and Experimental Techniques*. John Wiley and Sons, Wiley-Interscience, USA.
- Kaliszan, R., Marszall, M. P., Markuszewski, M. J., Baczek, T. and Pernak, J., 2004: Suppression of deleterious effects of free silanols in liquid chromatography by imidazolium tetrafluoroborate ionic liquid. *J. Chrom. A*, 1030, 263-271.
- Kamens, R. M., Perry, J. M., Bell, D. A., Newton, D. L. and Brand, B., 1985 : Factors which influence PAH decomposition on airborne wood smoke particles, *Environ. Int.*, 11, 131-136.
- Köllensperger, G., Friedbacher, G. and Grassenbauer, M., 1998: In-situ investigation of aerosol particles by atomic force microscopy, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 361, 716-721.
- Korfmaier, W. A., Natusch, D. F. S., Taylor, D. R., Wehry, E. L., Mamantov, G., 1979: Thermal and photochemical decomposition of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons, in P.W. Jones, P. Leber (ed), *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*. Ann Arbor Science Publishers, MI.
- Letzel, T., Rosenberg, E., Wissiack, R., Grassenbauer, M. and Niessner, R., 1999: Separation and identification of polar degradation products of benzo[a]pyrene with ozone by atmospheric pressure chemical ionisation-mass spectrometry after optimised column chromatographic clean-up, *J. Chrom. A*, 885, 501-514.
- Luster-Teasley, S.L., Yao, J. J., Herner, H. H., Trosko, J. E. and Masten, S. J., 2002 : ozonation of chrysene: evaluation of byproducts mixtures and identification of toxic constituent, *Environ. Sci. Technol.*, 36,869-876.
- Murray, R. W., Pillay, M. K., Snelson, M. J., 1991: Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by atmospheric oxidants, *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons : measurements, means and metabolism, 11th International Symposium (1987)*, 615-628.
- Perraudin, E., Budzinski, H. and Villenave, E., Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles, *shortly submitted to Journal of Atmospheric Chemistry*.
- Peters, R., Hellenbrand, J., Mengerink, Y. and Van der Wal, Sj., 2004: On-line determination of carboxylic acids, aldehydes and ketones by high-performance liquid chromatography-diode array detection-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry after derivatisation with 2-nitrophenylhydrazine. *J. Chrom. A*, 1031, 35-50.

- Pitts, J. N. Jr, Lokensgard, D. M., Ripley, P. S., Van Cauwenberghe, K. A., Van Vaeck, L., Shaffer, S. D., Thill, A. J. and Belser, W. L. Jr, 1980: "Atmospheric" epoxidation of benzo(a)pyrene by ozone: formation of the metabolite benzo(a)pyrene, 4-5-epoxide, *Science*, 210, 1347-1349.
- Pörschmann, J., Plugge, J. and Toth, R., 2004: In situ derivatisation using pressurised liquid extraction to determine phenols, sterols and carboxylic acids in environmental samples and microbial biomasses, *J. Chrom. A*, 909, 95-109.
- Pöschl, U., Letzel T., Schauer C. and Niessner R., 2001: Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo(a)pyrene: O₃ and H₂O adsorption, benzo(a)pyrene degradation, and atmospheric implications, *J. Phys. Chem. A*, 105, 4029-4041.
- Rivas, F. J., Beltran, F. J. and Acedo B., 2000: Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. Intermediate identification, *J. Hazard. Mat.*, B75, 89-98.
- Sze, S.-K., Siddique, N., Sloan, J. J. and Escribano, R., 2001: Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols, *Atmos. Environ.*, 35, 561-568,
- Underwood, G. M., Li, P., Al-Abadleh, H. and Grassian, V. H., 2001: A Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of nitric acid on oxide and mineral dust particles, *J. Phys. Chem. A*, 105, 6609-6620.
- Van Cauwenberghe, K. A., Van Vaeck, L. and Pitts, J. N. Jr, 1984: Physical and chemical transformations of organic pollutants during sampling. *For. Environ. Applic.*, 1499-1507.
- Wu, C.-H., Salmeen, I. and Niki, H., 1984: Fluorescence spectroscopic study of reactions between gaseous ozone and surface-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 603-607.
- Yao, J.-J., Huang, Z.-H. and Masten, S. J., 1998a: The ozonation of benzo[a]anthracene: pathway and product identification, *Wat. Res.*, 32, 3235-3244.
- Yao, J.-J., Huang, Z.-H. and Masten, S. J., 1998b: The ozonation of pyrene: pathway and product identification, *Wat. Res.*, 32, 3001-3012.

CHAPITRE IV

SYNTHÈSE

Au cours de ce chapitre, la problématique de ce travail, ainsi que les méthodes utilisées et les principaux résultats obtenus seront présentés synthétiquement.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés chimiques très étudiés en raison de leur important pouvoir cancérigène. Ils sont émis dans l'atmosphère principalement lors de processus de combustion incomplète, et 90 % d'entre eux sont d'origine anthropique. Leurs pressions de vapeur saturante étant faibles (de 10^{-2} Pa pour le phénanthrène à 10^{-10} Pa pour le coronène), ils sont distribués entre la phase gazeuse et la phase particulaire ; et les composés de 5 noyaux aromatiques ou plus se trouvent majoritairement sous forme adsorbée à des particules solides atmosphériques. La réactivité des HAP vis-à-vis des oxydants atmosphériques a déjà été étudiée en phase gazeuse, pour les composés de pression de vapeur saturante les plus élevées, mais les données cinétiques et mécanistiques concernant leur réactivité à l'interface gaz/solide, ou réactivité « hétérogène », sont peu nombreuses.

Plusieurs questions se posent donc au sujet du devenir des HAP particulaires dans l'atmosphère ? Peuvent-ils être dégradés dans les conditions atmosphériques ? Au cours de quels processus ? A quelles vitesses ? Quels sont leurs produits de dégradation ? Les sources de particules dans l'atmosphère étant très diverses (érosion, combustion, condensation), les propriétés physico-chimiques de l'aérosol atmosphérique sont d'une très grande diversité. La dégradation des HAP est-elle influencée par la nature chimique et les propriétés granulométriques des particules sur lesquelles ils sont adsorbés ?

Ce travail a pour objet de documenter le devenir des HAP dans l'atmosphère et d'évaluer l'influence, sur leur réactivité, des paramètres physico-chimiques des particules auxquelles ils se trouvent associés. Tout d'abord, suite à la validation du protocole analytique, une étude a été menée pour optimiser l'extraction des HAP particulaires et permettre ainsi, dans un travail futur, de se placer dans des conditions de concentrations en HAP particulaires plus faibles. Ensuite, deux études cinétiques ont été réalisées pour les réactions de 13 HAP adsorbés sur des particules solides avec deux oxydants troposphériques : le dioxyde d'azote (NO_2) et l'ozone (O_3). Plusieurs types de particules ont alors été utilisés. Finalement, les produits de réaction du phénanthrène et de l'anthracène avec l'ozone ont été étudiés, c'est-à-dire identifiés puis quantifiés en fonction du temps de réaction avec l'ozone.

Pour réaliser cette étude sur la réactivité atmosphérique des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules, treize composés ont été choisis parmi les HAP tri-aromatiques à hexa-aromatiques. Cette large sélection de molécules permet à la fois de représenter la diversité des HAP présents sur les particules atmosphériques et de tester l'influence de la structure de la molécule sur sa réactivité. En effet, pour chaque masse moléculaire, au moins deux isomères ont été retenus, sauf pour le coronène ($\text{MM} = 300 \text{ g.mol}^{-1}$) et le dibenzo[a,l]pyrène ($\text{MM} = 302 \text{ g.mol}^{-1}$). Les treize composés sont présentés dans le **Tableau IV. 1**.





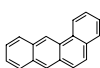
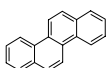
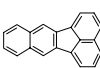

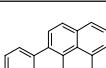
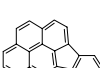



Nom	Formule	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)
Phénanthrène		178
Anthracène		178
Fluoranthène		202
Pyrène		202
Benzo[a]anthracène		228
Chrysène		228
Benzo[k]fluoranthène		252
Benzo[e]pyrène		252
Benzo(a)pyrène		252
Indéno[1,2,3,cd]pyrène		276
Benzo[ghi]pérylène		276
Coronène		300
Dibenzo[a,l]pyrène		302

Tableau IV. 1 Liste des HAP étudiés au cours de ce travail.

Des particules modèles, c'est-à-dire simples et bien caractérisées, ont été employées dans cette étude, afin d'éviter les problèmes liés à la répétabilité et à la représentativité introduits par l'utilisation de particules naturelles. La silice et le graphite ont été sélectionnés pour modéliser respectivement les particules minérales et carbonées. Les particules utilisées sont présentées dans le **Tableau IV. 2**. Elles possèdent des propriétés granulométriques bien définies. Les particules de silice S5-70-500 sont considérées comme les particules de silice de référence de cette étude, les autres types de silice ayant été sélectionnés et préparés de telle sorte que seul un paramètre diffère par rapport aux particules S5-70-500 : la taille des pores pour S5-200-500, le diamètre des particules pour S40-70-500 et la concentration en HAP particulaire pour S5-70-5.

Particule	Diamètre	Taille des pores	Surface spécifique	Concentration en HAP particulaire	Taux de recouvrement	Terminologie utilisée
graphite	1-2 μm		13 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	13 \times 500 $\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$	> 100 %	G500
silice	5 μm	70 Å	500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	13 \times 500 $\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$	~ 10 %	S5-70-500
silice	5 μm	70 Å	500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	13 \times 5 $\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$	~ 0.1 %	S5-70-5
silice	5 μm	200 Å	200 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	13 \times 500 $\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$	~ 4 %	S5-200-500
silice	40 μm	70 Å	500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	13 \times 500 $\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$	~ 10 %	S40-70-500
silice	5 μm	70 Å	500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	1 \times 500 $\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$	< 1 %	
silice	5 μm	70 Å	500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	1 \times 500 $\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$	< 1 %	

Tableau IV. 2 Liste des particules solides utilisées lors de cette étude. Les particules utilisées pour l'étude des produits d'oxydation du phénanthrène et de l'anthracène avec l'ozone n'ont pas de terminologie spécifique.

Ces particules ont ensuite été enrobées, par dépôt liquide-solide, soit d'un mélange de 13 HAP pour les études cinétiques, soit uniquement de phénanthrène ou d'anthracène pour l'étude des produits d'oxydation. Les particules ont ensuite été conservées à température ambiante et à l'abri de la lumière pour éviter toute photodégradation.

Les deux montages utilisés respectivement pour les réactions des HAP adsorbés sur des particules de silice avec NO_2 et avec O_3 sont schématisés ci-dessous (**Figure IV. 1** et **2**). Le dispositif expérimental pour l'étude des réactions hétérogènes avec O_3 a été créé et développé au cours de ce travail.

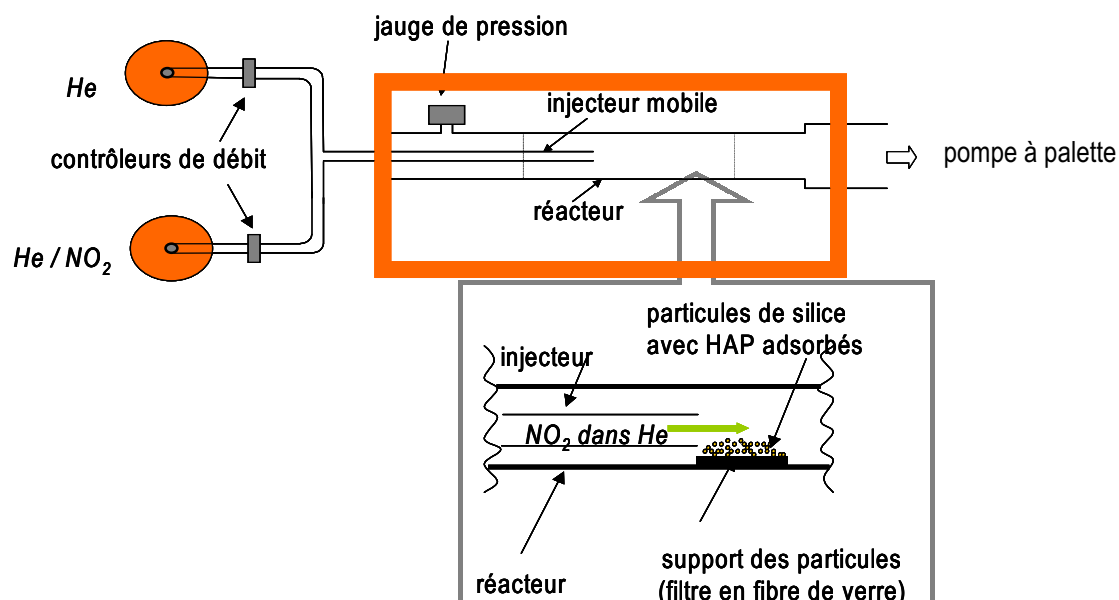


Figure IV. 1. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les réactions des HAP particulaires avec NO_2 .

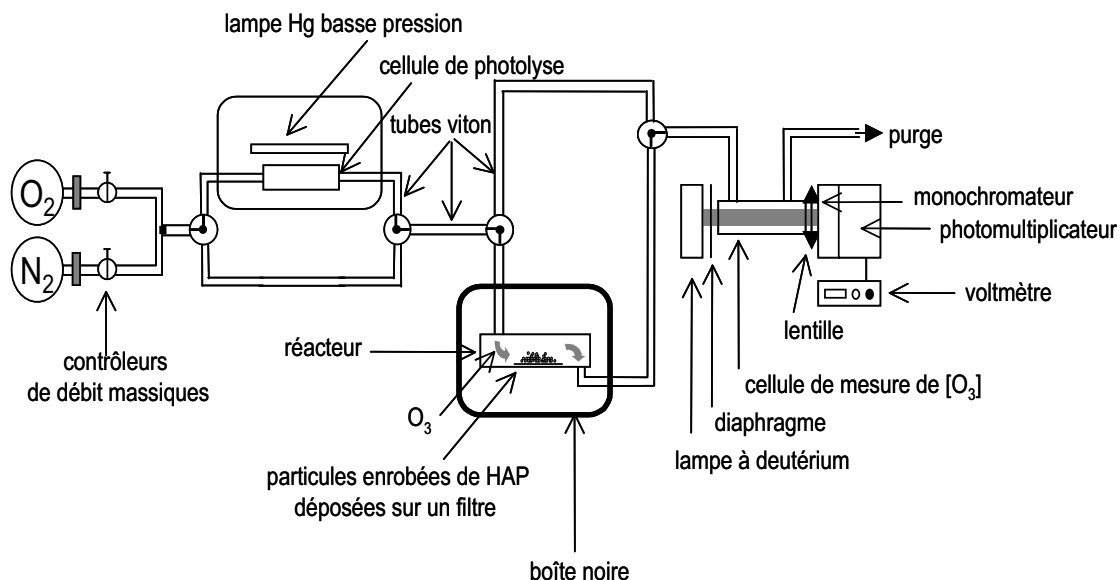


Figure IV. 2. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les réactions des HAP particulaires avec O_3 .

Les conditions expérimentales, notamment les conditions d'écoulement dans le réacteur, ont été fixées pour que les réactions d'oxydation des HAP particulières avec NO_2 et O_3 aient lieu dans des conditions de pseudo-premier ordre, vis-à-vis de l'oxydant. En effet, l'étude présentée ici repose sur la mesure des HAP particulières en fonction du temps de réaction avec l'oxydant.

Le protocole expérimental suivi lors de cette étude est le suivant. Les particules sont introduites dans le réacteur puis exposées à l'oxydant pendant un temps donné. Après réaction, les HAP sont extraits des particules par extraction assistée par micro-ondes focalisées (fMAE) ou par extraction par fluide pressurisé (PFE). Les paramètres d'extraction ont été optimisés selon les besoins : suivi de la dégradation des HAP, identification des produits d'oxydation ou suivi de leur formation. Après extraction, les échantillons sont reconcentrés sous flux d'azote puis analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM). L'analyse en CG-SM est réalisée en mode sélection d'ions pour la quantification des HAP et des produits d'oxydation, et en mode balayage d'ions pour l'identification des produits d'oxydation.

La méthode de quantification utilisée dans cette étude est basée sur une double quantification par étalonnage interne. Les analytes sont dosés par rapport à des étalons internes, introduits en début de protocole. Ces étalons internes sont eux-mêmes dosés par rapport à des étalons dits « seringue », introduits en fin de protocole. Les coefficients de réponse des analytes par rapport à leurs étalons internes, et ceux des étalons internes par rapport à leurs étalons « seringue » sont mesurés par analyse d'une solution d'étalonnage, composée d'un mélange de l'ensemble de ces composés, en quantités connues.

Le protocole analytique de quantification des HAP particulières a été validé par analyse de deux matrices certifiées pour les concentrations particulières en HAP : poussières urbaines (SRM 1649a, NIST, Gaithersburg, MD, USA) et particules diesel (SRM 2975, NIST, Gaithersburg, MD, USA). Les concentrations mesurées sont en très bon accord avec les concentrations fournies par le certificat d'analyse de ces particules (**Tableau IV 3**).

HAP	SRM 1649a	SRM 1649a	SRM 1649a	SRM 2975	SRM 2975	SRM 2975
	Valeurs certifiées	CH ₂ Cl ₂ fMAE ^a	Toluène PFE ^b	Valeurs certifiées	CH ₂ Cl ₂ fMAE ^a	Toluène PFE ^b
Phe	4,14 ± 0,37	3,1 ± 0,3	5,5 ± 2,4	17,0 ± 2,8	14,1 ± 0,1	15,9 ± 2,5
An *	0,432 ± 0,082	0,35 ± 0,03	1,0 ± 0,4	0,038 ± 0,008	0,001 ± 0,005	0,1 ± 0,4
Fluo	6,45 ± 0,18	5,6 ± 0,4	6,4 ± 0,4	26,6 ± 5,1	23,8 ± 0,2	25,1 ± 0,6
Pyr	5,29 ± 0,25	4,6 ± 0,4	5,4 ± 0,3	0,90 ± 0,24	0,62 ± 0,02	0,8 ± 0,2
BaA	2,208 ± 0,073	2,2 ± 0,2	2,6 ± 0,1	0,317 ± 0,066	0,188 ± 0,004	0,43 ± 0,02
Chrys+Tri	4,406 ± 0,114	3,8 ± 0,2	4,4 ± 0,2	9,78 ± 0,36	9,3 ± 0,2	10,2 ± 0,5
BbF+BjF+BkF	9,863 ± 1,071	8,8 ± 0,6	10,5 ± 1,0	12,998 ± 3,786	11,5 ± 0,2	14,9 ± 0,3
BeP	3,09 ± 0,19	2,8 ± 0,2	3,09 ± 0,04	1,11 ± 0,10	1,02 ± 0,01	1,3 ± 0,1
BaP	2,509 ± 0,087	2,2 ± 0,2	2,3 ± 0,1	0,0522 ± 0,0053	0,039 ± 0,005	0,13 ± 0,01
IP *	3,18 ± 0,72	3,5 ± 0,2	3,9 ± 0,1	1,4 ± 0,2	0,82 ± 0,01	1,16 ± 0,03
BghiP	4,01 ± 0,91	3,4 ± 0,2	3,9 ± 0,1	0,498 ± 0,044	0,30 ± 0,02	0,49 ± 0,03
Cor *		3,5 ± 0,2	4,7 ± 0,1	1,1 ± 0,2	2,6 ± 0,2	2,9 ± 0,3
DalP		1,3 ± 0,1	1,6 ± 0,3		0,6 ± 0,1	0,9 ± 0,5

Tableau IV. 3 Concentrations mesurées pour l'analyse des matériaux de référence.

^a fMAE = extraction assistée par micro-ondes focalisées (CH₂Cl₂, 30 W, 10 minutes)

^b PFE = extraction par fluide pressurisé (toluène, 130 °C, 130 bars, 2 cycles statiques de 8 minutes, 60 % en volume de renouvellement du solvant)

* Concentrations données comme valeurs de référence par le NIST, mais non certifiées.

De plus, l'extraction des HAP particuliers a fait l'objet d'une étude approfondie (voir article n°1). En effet, le rendement en étalons internes reflète la quantité de matière désorbée ; il permet donc d'évaluer l'efficacité de l'extraction. Ainsi, il a été montré que le toluène est un meilleur solvant d'extraction que le dichlorométhane pour les HAP adsorbés sur des particules carbonées, telles que les particules diesel et graphite (**Figure IV. 3**).

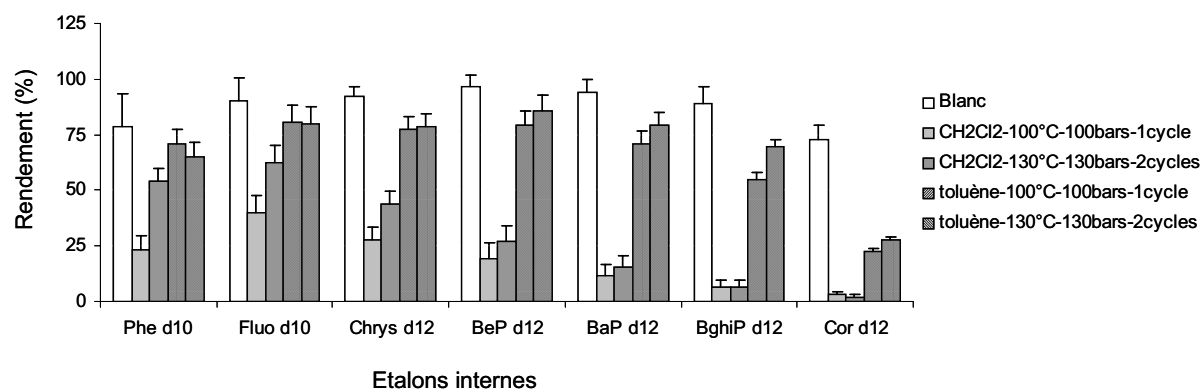


Figure IV. 3 Rendements en étalons internes pour l'extraction par fluide pressurisé de particules de graphite, enrobées des 13 HAP étudiés à une concentration particulière d'environ $5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ par composé. Les barres d'incertitude représentent l'écart type sur trois répliques.

Bien que la technique d'extraction assistée par micro-ondes focalisées (30 W, 10 minutes) permette une quantification juste et validée par analyse de matrices certifiées, elle est moins efficace que l'extraction par fluide pressurisé (130 °C, 130 bars, 2 cycles statiques de 8 minutes, 60 % en volume de renouvellement du solvant) pour les HAP de haute masse moléculaire, associés à des matrices carbonées et à des concentrations particulières faibles (**Figure IV. 4**).

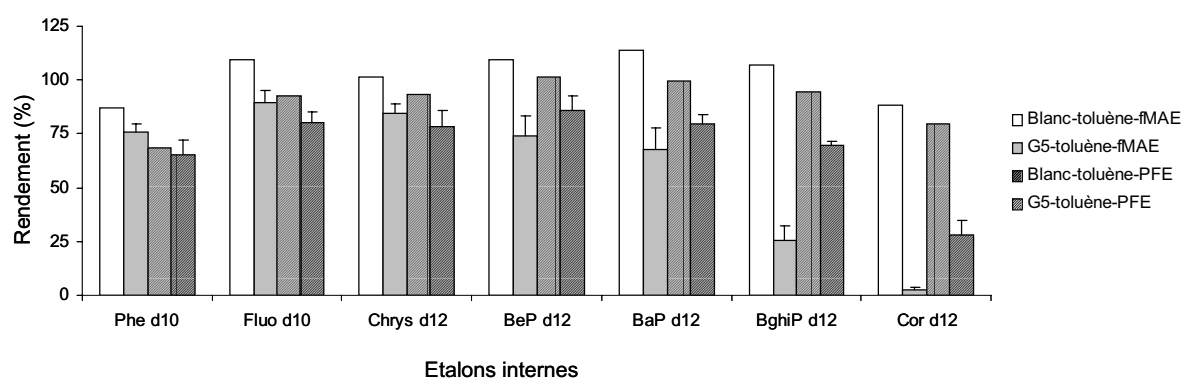


Figure IV. 4 Rendements en étalons internes pour l'extraction assistée par micro-ondes focalisées (fMAE) et par fluide pressurisé (PFE) de particules de graphite enrobées des 13 HAP étudiés à une concentration particulière d'environ $5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ par composé. Les barres d'incertitude représentent l'écart type sur trois répliques.

La présence sur les particules naturelles d'autres composés organiques, constituant une fraction organique dite « soluble » joue potentiellement un rôle dans le processus d'extraction. En effet, la présence de matière organique sur les particules semble favoriser l'extraction des HAP adsorbés à la surface, en diminuant les interactions entre HAP et particules et/ou en modifiant la composition et la polarité du solvant pour permettre une extraction plus efficace (**Figure IV. 5**). Toutefois, aucune conclusion définitive ne peut être donnée puisque le graphite, les particules de poussières urbaines (SRM 1649a, NIST, Gaithersburg, MD, USA), et les particules diesel (SRM 2975, NIST, Gaithersburg, MD, USA), ne sont pas de même nature, et n'ont pas subi le même processus de vieillissement.

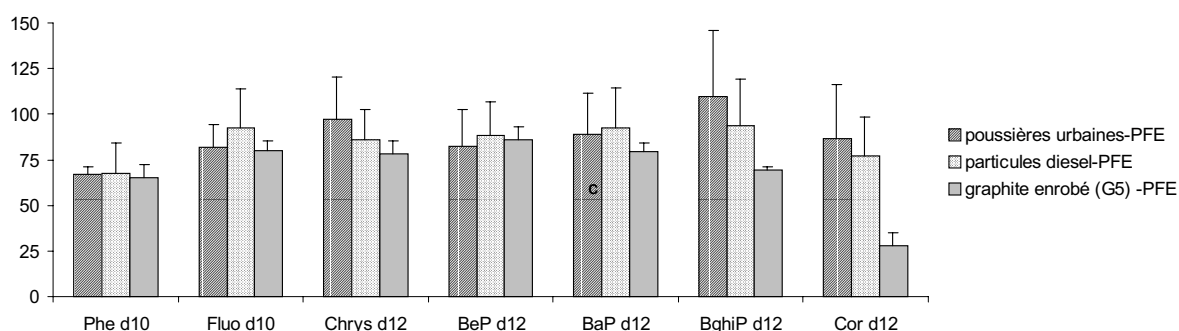


Figure IV. 5 Rendements en étalons internes pour l'extraction par fluide pressurisé de particules de poussières urbaines (SRM 1649a, NIST, Gaithersburg, MD), de particules diesel (SRM 2975, NIST, Gaithersburg, MD), de graphite enrobé des 13 HAP étudiés à une concentration particulaire d'environ $5 \mu\text{g.g}^{-1}$ par composé. Les barres d'incertitude représentent l'écart type sur trois répliques.

Le traitement des données, correspondant à la concentration particulaire des HAP en fonction du temps d'exposition à l'oxydant, consiste à simuler les points expérimentaux par des courbes de décroissance exponentielle de premier ordre, par régression non linéaire des moindres carrés. Les constantes cinétiques de pseudo-premier ordre (k^I) des réactions des HAP particulaires avec NO_2 ou O_3 sont ensuite déduites des constantes issues des simulations exponentielles. Les constantes de second ordre (k^{II}) ont été calculées à l'aide des concentrations en oxydant dans la phase gazeuse, pendant la réaction.

Les résultats de l'étude cinétique des réactions des HAP adsorbés sur des particules solides avec NO_2 , et O_3 sont présentées ci-dessous (voir articles n°2 et n°3). Préalablement à l'étude de dégradation des HAP, il a été vérifié que la désorption dans le réacteur était négligeable, c'est-à-dire qu'il n'y avait pas de perte de HAP, dans les conditions expérimentales d'écoulement utilisées, en absence d'oxydant. Les **Figure IV. 6** et **Figure IV. 7** illustrent ces résultats pour le phénanthrène, ce HAP étant le composé parmi le mélange étudié dont la pression de vapeur saturante est la plus élevée à température ambiante.

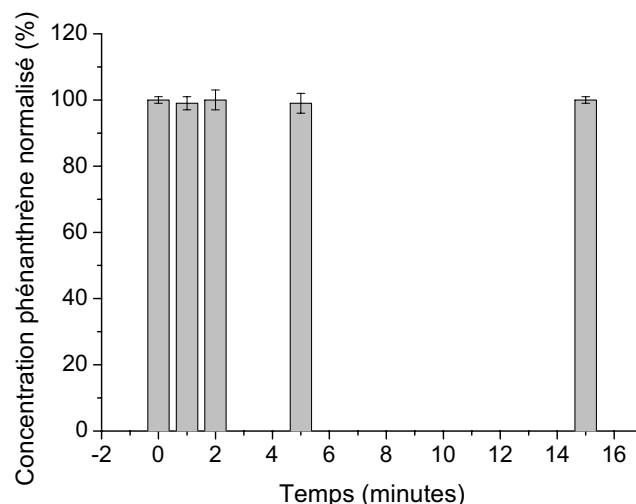


Figure IV. 6 Concentration particulaire normalisée moyenne (n=4) de phénanthrène adsorbés sur des particules de silice, dans les conditions expérimentales fixées pour l'étude des réactions avec NO_2 , en fonction du temps d'exposition au flux gazeux. Une barre d'erreur représente ici $\pm 1 \sigma$ (écart-type expérimental).

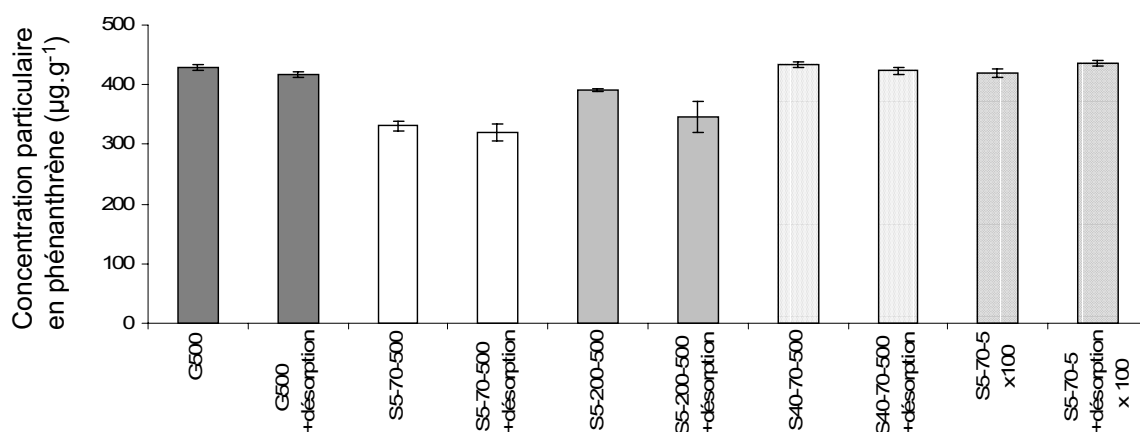


Figure IV. 7 Concentration particulaire moyenne (n=3) en $\mu\text{g.g}^{-1}$ de phénanthrène adsorbé sur différents types de particules solides, dans les conditions expérimentales des réactions avec O_3 . Une barre d'erreur représente ici $\pm 1 \sigma$ (écart-type expérimental).

Selon les particules, deux types de profils de décroissance ont été obtenus pour les réactions des HAP particulaires avec NO_2 et O_3 . Dans le premier cas, la dégradation des HAP est totale, après un temps donné d'exposition à l'oxydant, prouvant que la réaction avec les HAP particulaires est également totale (**Figure IV. 8**).

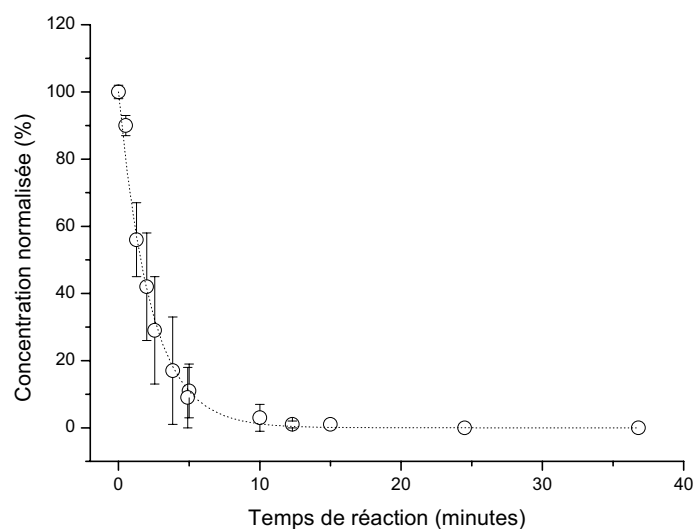


Figure IV. 8 Courbe d'oxydation du pyrène adsorbé sur des particules de silice S5-70-500 par O_3 . La concentration en oxydant est de $1,2 \times 10^{14}$ molécules. cm^{-3} . Chaque point est une moyenne de 4 points expérimentaux. Une barre d'erreur représente ici $\pm 1 \sigma$ (écart-type expérimental).

Les points expérimentaux sont alors simulés par une courbe exponentielle du premier ordre, d'équation (E1) :

$$[\text{HAP}](t) = [\text{HAP}]_0 \times \exp(-k' \times t) \quad (\text{E1})$$

Dans le second cas, la dégradation des HAP atteint un "plateau", c'est à dire que la concentration en HAP demeure constante à partir d'un temps donné d'exposition à l'oxydant gazeux, quelle que soit l'augmentation de ce temps d'exposition. Ce profil de décroissance, observé dans le cas de particules G500 et S5-200-500, montre que tous les HAP adsorbés sur les particules ne sont pas disponibles pour la réaction avec NO_2 ou O_3 (**Figure IV. 9**).

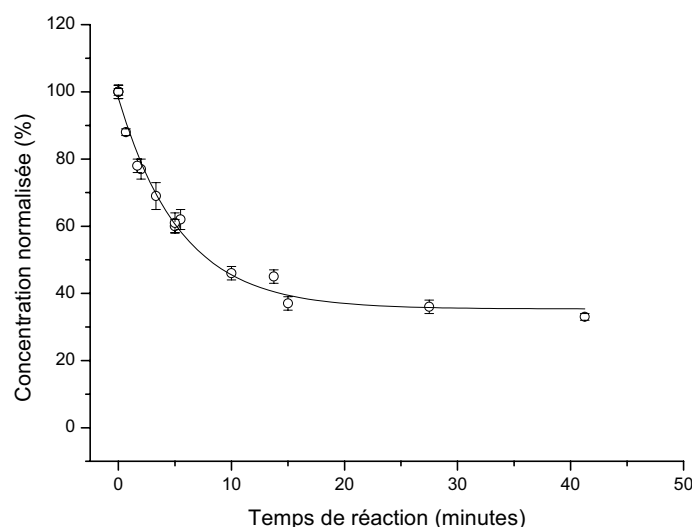


Figure IV. 9 Courbe d'oxydation du pyrène adsorbé sur des particules de graphite G-500 par O_3 . La concentration en oxydant est de $1,2 \times 10^{14}$ molécules. cm^{-3} . Chaque point est une moyenne de 3 points expérimentaux. Une barre d'erreur représente ici $\pm 1 \sigma$ (écart-type expérimental).

Les points expérimentaux sont alors simulés par une courbe, d'équation (E2), résultant de la somme d'une constante ($[HAP]_{plateau}$) et d'une exponentielle du premier ordre. La valeur du plateau, $[HAP]_{plateau}$, représente la concentration en HAP présents sur les particules, mais non disponibles pour la réaction avec l'oxydant, et la valeur du facteur pré-exponentiel représente la concentration en HAP disponibles pour réagir avec l'oxydant au cours de l'exposition.

$$[HAP](t) = [HAP]_{plateau} + ([HAP]_0 - [HAP]_{plateau}) \times \exp(-k' \times t) \quad (E2)$$

Les mesures cinétiques réalisées avec les particules de graphite et de silice S5-70-500 ont été effectuées pour 3 concentrations en NO_2 (de $1,5 \times 10^{12}$ à 100×10^{12} molécules. cm^{-3}), et pour trois concentrations en O_3 (de $0,4 \times 10^{14}$ à $3,3 \times 10^{14}$ molécules. cm^{-3}). Les constantes de pseudo-premier ordre obtenues pour chacune des trois concentrations sont proportionnelles à la concentration en oxydant dans la phase gazeuse. La **Figure IV. 10** illustre ce résultat dans le cas de HAP adsorbés sur des particules S5-70-500, et exposés à l'ozone. Les réactions entre HAP adsorbés et oxydant en phase gazeuse sont donc élémentaires.

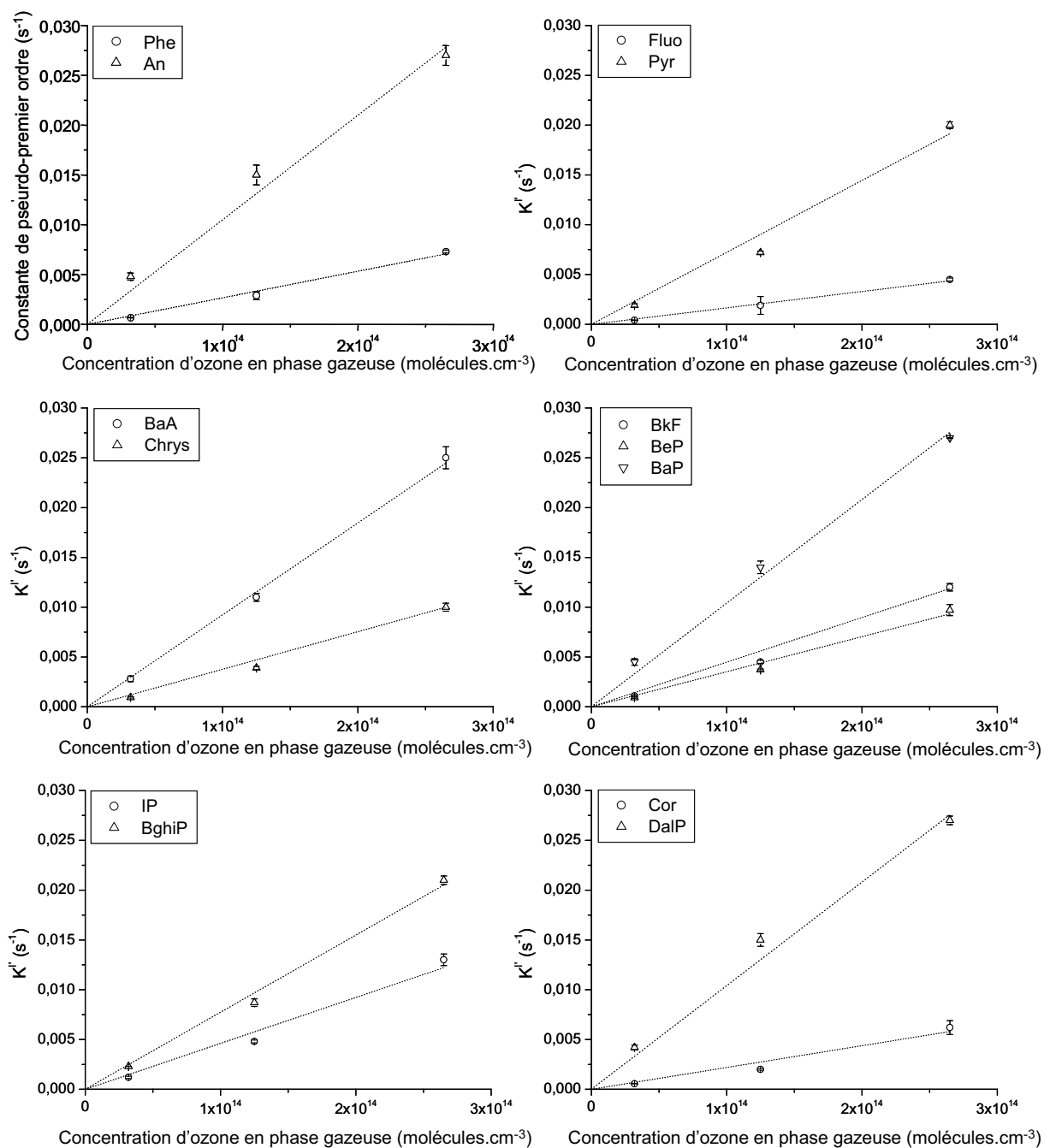


Figure IV. 10 Constantes de pseudo-premier ordre pour les 13 HAP adsorbés sur des particules de silice S5-70-500 en fonction de la concentration en ozone dans la phase gazeuse. Les barres d'erreur représentent ici les incertitudes sur les constantes de pseudo-premier ordre, correspondant à l'écart-type sur la régression exponentielle. Les droites en pointillé représentent les régressions linéaires correspondantes.

Les constantes cinétiques mesurées au cours de cette étude pour le graphite et la silice S5-70-500 sont présentées dans le tableau ci-dessous (**Tableau IV. 4**).

Constantes cinétiques du second ordre à 295 K (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)			
Graphite (G500)		Silice (S5-70-500)	
HAP	O ₃ ^(b)	NO ₂ ^(c)	O ₃ ^(b)
Phe	$(2,4 \pm 1.0) \times 10^{-17}$	$(2,7 \pm 0.7) \times 10^{-19}$	$(2,3 \pm 0.5) \times 10^{-17}$
An	$(9,8 \pm 3.4) \times 10^{-17}$	$(1,0 \pm 0.3) \times 10^{-16}$	$(1,4 \pm 0.3) \times 10^{-16}$
Fluo	$(1,9 \pm 7.4) \times 10^{-17}$	$(3,3 \pm 0.8) \times 10^{-20}$	$(1,5 \pm 0.3) \times 10^{-17}$
Pyr	$(2,5 \pm 0.9) \times 10^{-17}$	$(2,0 \pm 0.5) \times 10^{-17}$	$(5,9 \pm 1.3) \times 10^{-17}$
BaA	$(2,8 \pm 0.8) \times 10^{-17}$	$(6,7 \pm 1.7) \times 10^{-18}$	$(8,7 \pm 1.9) \times 10^{-17}$
Chrys	$(1,5 \pm 0.5) \times 10^{-17}$	$(6,0 \pm 1.5) \times 10^{-19}$	$(3,1 \pm 0.7) \times 10^{-17}$
BkF	$(1,9 \pm 0.6) \times 10^{-17}$	$(2,2 \pm 0.6) \times 10^{-18}$	$(3,6 \pm 0.8) \times 10^{-17}$
BeP	$(1,6 \pm 0.4) \times 10^{-17}$	$(2,9 \pm 0.7) \times 10^{-18}$	$(2,9 \pm 0.6) \times 10^{-17}$
BaP	$(5,3 \pm 1.5) \times 10^{-17}$	$(9,3 \pm 2.3) \times 10^{-15}$	$(1,4 \pm 0.3) \times 10^{-16}$
IP	$(1,9 \pm 0.6) \times 10^{-17}$	$(6,2 \pm 1.6) \times 10^{-18}$	$(3,8 \pm 0.9) \times 10^{-17}$
BghiP	$(1,9 \pm 0.7) \times 10^{-17}$	$(4,7 \pm 1.2) \times 10^{-17}$	$(7,1 \pm 1.5) \times 10^{-17}$
Cor	$(1,9 \pm 1.0) \times 10^{-17}$	$(1,3 \pm 0.3) \times 10^{-18}$	$(2,1 \pm 0.4) \times 10^{-17}$
DalP	$(1,3 \pm 0.7) \times 10^{-16}$	$(1,8 \pm 0.5) \times 10^{-16}$	$(1,3 \pm 0.3) \times 10^{-16}$

Tableau IV. 4 Constantes de vitesse de second ordre pour les réactions des oxydants NO₂ (article n°2) et O₃ (article n°3) avec treize HAP adsorbés sur des particules de silice (S5-70-500) et de graphite (G500). Les valeurs d'incertitude sur les constantes de vitesse de second ordre ont été calculées à partir des incertitudes sur les constantes de vitesse de premier ordre et des incertitudes sur les concentrations en oxydant dans la phase gazeuse.

Ces résultats ont permis de mettre en évidence, pour les deux oxydants testés, l'influence de la nature chimique des particules sur la réactivité des HAP. Dans le cas de NO_2 , les constantes de second ordre, mesurées par Estève (2002) avec un montage similaire, et pour des particules de graphite sont toutes comprises entre 3 et $8 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Par contre, pour des particules de silice, les constantes de second ordre varient entre 3×10^{-20} et $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, c'est-à-dire sur une gamme de 4 ordres de grandeur, entre le HAP le moins réactif (fluoranthène) et le plus réactif (benzo[a]pyrène). Dans le cas de l'ozone, le même phénomène, bien qu'atténué, est aussi observé. Les constantes de vitesse sont similaires pour les HAP les moins réactifs, quelque soit la nature des particules, alors que pour les HAP les plus réactifs, elles sont plus élevées dans le cas de particules de silice que dans le cas de particules de graphite (voir **Figure IV. 11**).

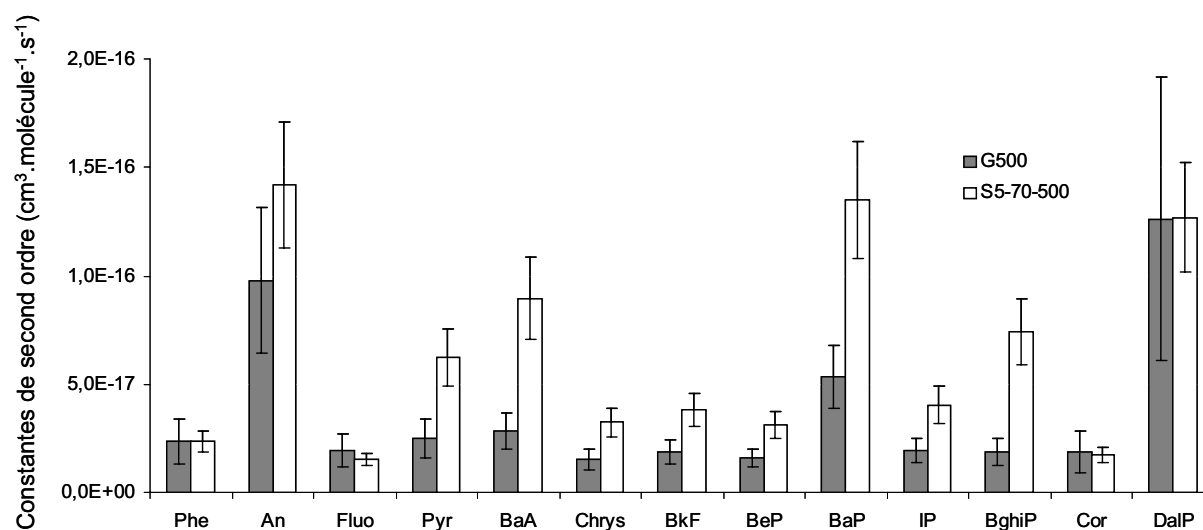


Figure IV. 11 Influence de la nature chimique des particules sur la réactivité des HAP qui s'y trouvent adsorbés, vis-à-vis de l'ozone. Les barres d'erreur sur les constantes de vitesse de second ordre correspondent aux incertitudes sur les valeurs de ces constantes. Elles ont été calculées à partir des incertitudes sur les constantes de vitesse de premier ordre et des incertitudes sur les concentrations en oxydant dans la phase gazeuse.

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

L'influence de différents paramètres liés aux propriétés des particules de silice a été testée sur la réactivité des 13 mêmes HAP, toujours vis-à-vis de l'ozone (voir article n°3). Les constantes cinétiques ont été mesurées pour deux types de silice dont la taille des pores (S5-200-500) et la taille des particules (S5-40-500) diffèrent de la silice de référence S5-70-500. Les constantes présentées sur la **Figure IV. 12**, ont été mesurées pour une seule concentration en ozone, ce qui implique que, puisque le nombre de points expérimentaux est plus faible, l'incertitude sur les constantes est plus importante que pour les particules de silice S5-70-500. Malgré cela, il apparaît que, ni la taille des particules, ni la taille des pores n'influencent la réactivité des HAP adsorbés sur silice vis-à-vis de l'ozone.

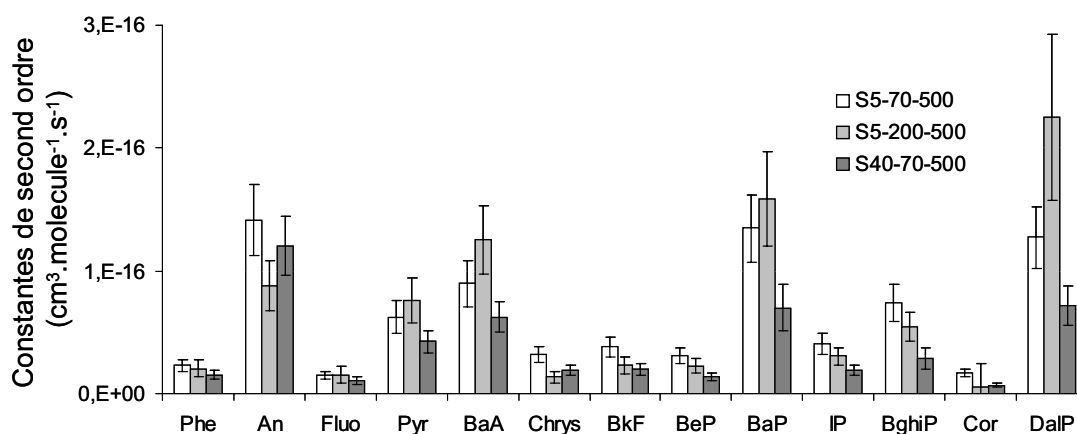


Figure IV. 12 Constantes cinétiques de second ordre pour trois types de particules de silice. Les barres d'erreur sur les constantes de vitesse de second ordre correspondent aux incertitudes sur les valeurs de ces constantes. Elles ont été calculées à partir des incertitudes sur les constantes de vitesse de premier ordre et des incertitudes sur les concentrations en oxydant dans la phase gazeuse.

Par ailleurs, la taille des pores joue un rôle sur la quantité de HAP disponible pour la réaction avec l'oxydant. Ainsi la cinétique obtenue avec les particules S40-70-500, dont la taille des pores (ainsi que la surface spécifique) est similaire aux particules S5-70-500 est parfaitement superposée à celle obtenue avec les particules S5-70-500 (**Figure IV. 13**). Par contre, la cinétique obtenue avec les particules S5-200-500, c'est-à-dire celles dont les pores sont plus grands (et dont la surface spécifique est plus faible) que les particules S5-70-500, possède un profil de décroissance avec plateau (**Figure IV. 13**).

Finalement, l'influence de la concentration particulaire en HAP a été testée et ce paramètre semble déterminant pour la vitesse de réaction du HAP avec l'oxydant (voir article n°3). Pour des concentrations particulières en HAP cent fois moindres, la vitesse de réaction est bien plus élevée que pour la concentration de référence (**Figure IV. 13**). En fait, la cinétique étant trop rapide pour la concentration en ozone testée ($1,3 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³), les constantes cinétiques n'ont pas pu être mesurées. Toutefois, une valeur limite minimale de 6×10^{-17} cm³.molecule⁻¹.s⁻¹ peut être donnée à titre indicatif.

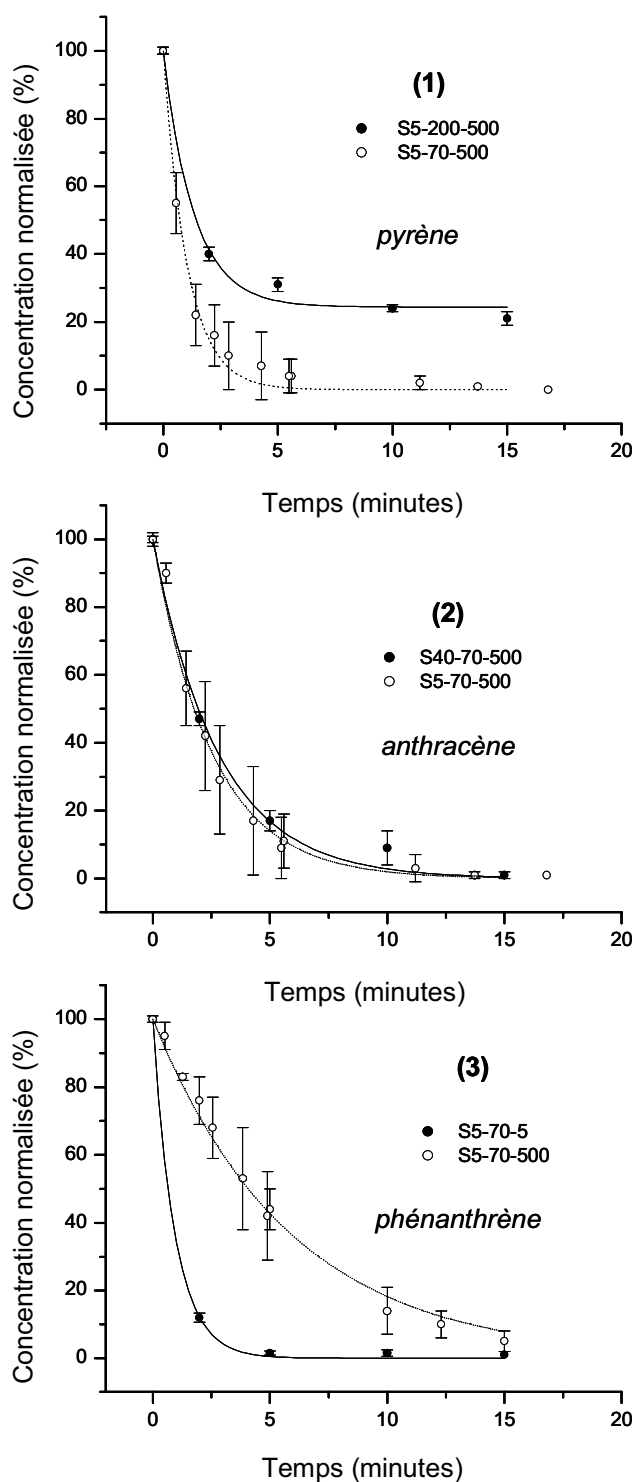


Figure IV. 13 Comparaison des courbes de décroissance de la concentration particulaire en HAP en fonction du temps d'exposition à l'ozone ($[O_3] = 1,2 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³) pour différents types de silice. (1) S5-70-500 et S40-70-500 pour le pyrène, (2) S5-70-500 et S5-200-500 pour l'anthracène, (3) S5-70-500 et S5-70-5 pour le phénanthrène.

Les temps de vie des HAP dans des conditions atmosphériques typiques d'exposition aux oxydants sont présentés dans le **Tableau IV. 5**. En atmosphère propre ($[O_3] = 25$ ppb, $[OH] = 0.01$ ppt, $[NO_2] = 1$ ppb), le processus de dégradation le plus important est la dégradation chimique hétérogène, quelle que soit la nature de la particule. En condition d'atmosphère polluée ($[O_3] = 500$ ppb, $[OH] = 0,4$ ppt, $[NO_2] = 500$ ppb), les réactions des HAP, en phase gazeuse avec OH, en phase hétérogène avec O_3 et NO_2 entrent en compétition, et le processus prépondérant dépend de la structure du HAP, de la nature de la particule et de la concentration en oxydant.

	Atmosphère propre			Atmosphère polluée		
	$[O_3]=25ppb$	$[OH]=0,01ppt$	$[NO_2]=1ppb$	$[O_3]=500ppb$	$[OH]=0,4ppt$	$[NO_2]=500ppb$
HAP en phase gazeuse	^(a) 40 j. (Phe)	^(a, c) 4 j. (Phe, An, Fluo)	^(d)	^(a) 2.5 j. (Phe)	^(a, c) 1.5 h. (Phe, An, Fluo)	^(d)
HAP adsorbés sur des particules minérales	^(b) de 3 h. (An, BaP, DalP) à 24 h. (Fluo, Cor)	^(d)	^(b) de 12 h. (BaP) à > 1 an (Fluo)	^(b) de 10 min. (An, BaP, DalP) à 1 h. (Fluo, Cor)	^(d)	^(b) de 3 min. (BaP) to > 1 mois (Fluo)
HAP adsorbés sur des particules carbonées	^(b) de 4.5 h. (An, BaP, DalP) à 24 h. (Fluo, Cor)	^(e) de 1 à 2 sem. sur graphite ^(e) > 1 mois sur particules diesel	^(e) > 1 an sur graphite ^(f) > 1 an sur suie (bois)	^(b) de 15 min. (An, BaP, DalP) à 24 h. (Fluo, Cor)	^(e) de 4 à 8 h. sur graphite ^(e) > 1 sem. sur particules diesel	^(e) environ 45 min. sur graphite ^(f) > 1 an sur suie (bois)

Tableau IV. 5 Temps de vie des HAP dans différentes conditions atmosphériques, d'après les travaux suivants. (a) Kwok et al. (1994), (b) ce travail avec S5-70-500 et G500, comme particules minérales et carbonées, (c) Kwok et al. (1997), (d) pas de données disponibles, (e) Estève (2002), (f) Kamens et al. (1985).

L'étude de la réactivité hétérogène des HAP vis-à-vis des oxydants atmosphériques est donc pertinente quant à la description des processus physico-chimiques auxquels ces composés sont confrontés après leur émission.

Les résultats de l'identification, puis de la quantification des produits d'oxydation formés au cours des réactions du phénanthrène et de l'antracène particulaires avec l'ozone sont présentés ci-après (voir également article n°4).

Après avoir testé l'influence de différents paramètres expérimentaux (technique d'extraction, ajout d'un agent anti-oxydant, dérivation de l'échantillon), le protocole suivant a été retenu pour permettre l'identification du plus grand nombre de composés d'oxydation. Les particules de silice et de graphite, enrobées uniquement de phénanthrène ou d'antracène sont exposées au flux d'ozone pendant 10 minutes. Après réaction, 40 μL de mercapto-éthanol, dilué au centième dans le dichlorométhane, sont ajoutés à chaque échantillon, et l'extraction dans le dichlorométhane est effectuée par extraction assistée par micro-ondes focalisées (30W, 10 minutes). Finalement les échantillons sont analysés par CG-SM en mode balayage d'ions (50-500 uma), puis dérivés (25 μL de BSTFA, 30 minutes à 65 °C) et analysés de nouveau.

Trois produits d'oxydation ont été identifiés à l'aide de leur spectre de masse : d'une part le 1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde (**Figure IV. 14**), pour le phénanthrène, d'autre part l'anthrone (**Figure IV. 15**) et l'antraquinone (**Figure IV. 16**) pour l'antracène. Les mêmes produits d'oxydation ont été identifiés avec les particules de graphite et de silice.

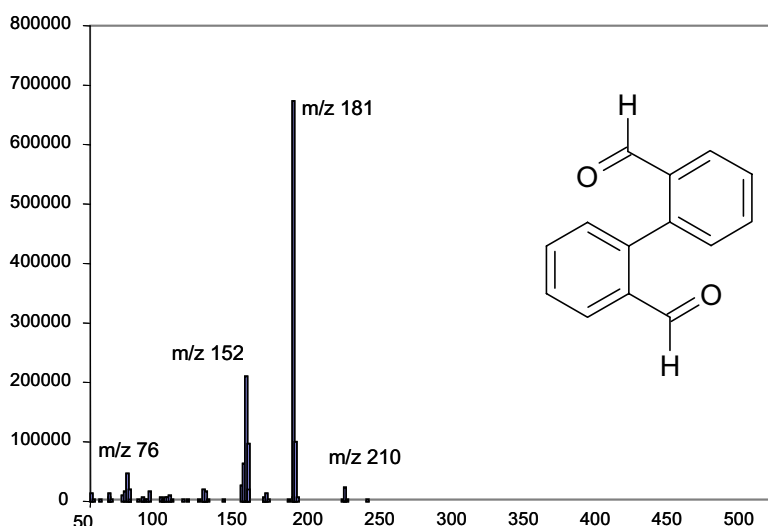


Figure IV. 14 Spectre de masse du 1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde, identifié comme produit de la réaction de l'ozone avec le phénanthrène adsorbé sur des particules de silice et de graphite.

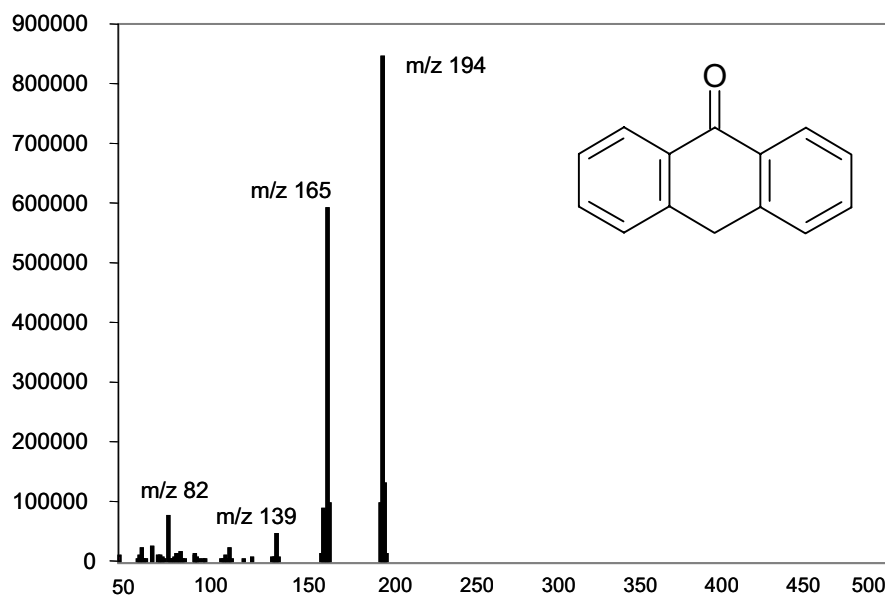


Figure IV. 15 Spectre de masse de l'anthrone, identifiée comme produit de la réaction de l'ozone avec l'anthracène adsorbé sur des particules de silice et de graphite.

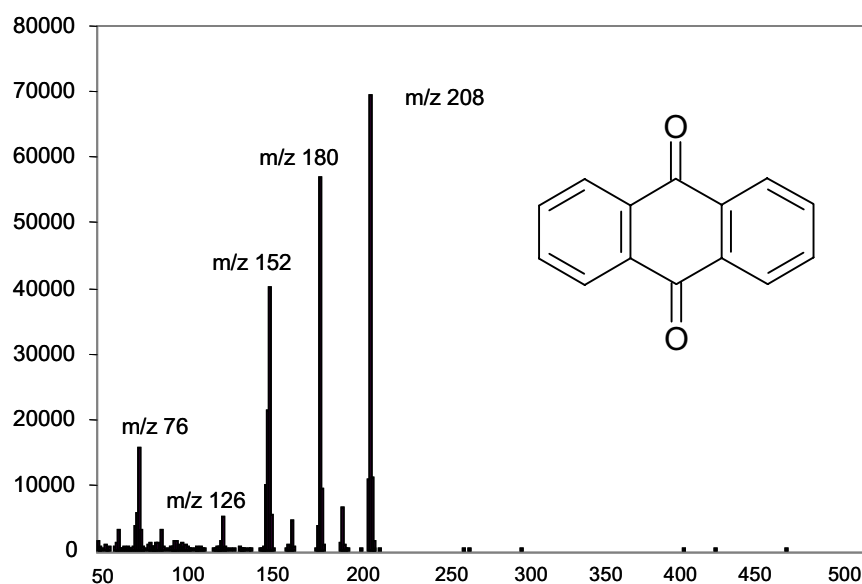


Figure IV. 16 Spectre de masse de l'antraquinone, identifiée comme produit de la réaction de l'ozone avec l'anthracène adsorbé sur des particules de silice et de graphite.

Après l'identification des produits majoritaires d'oxydation du phénanthrène et de l'anthracène particulaires par l'ozone, une rapide optimisation des conditions d'extraction a permis une meilleure quantification. Pour cela, le fluoranthène et le pyrène ont

respectivement été choisis comme étalons interne et seringue pour le phénanthrène ou l'anthracène et leurs produits d'oxydation. Ainsi, après réaction des échantillons avec l'ozone, les analytes sont extraits par extraction par fluide pressurisé (toluène, 130 °C, 130 bars, deux cycles statiques avec 60 % de renouvellement). L'analyse est ensuite réalisée par CG-SM en mode sélection d'ions. Les ions moléculaires ont été retenus, pour la détection de tous les composés, dont le 1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde. En effet, les autres ions, issus de la fragmentation de ce composé (152 m/z et 181 m/z) sont plus abondants, mais moins spécifiques.

La **Figure IV. 17** montre que la perte de phénanthrène lors de la réaction avec l'ozone est compensée, aux incertitudes près, par la formation de 1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde, prouvant ainsi qu'il s'agit du produit quasi-unique de l'oxydation par O₃ du phénanthrène adsorbé sur des particules de silice.

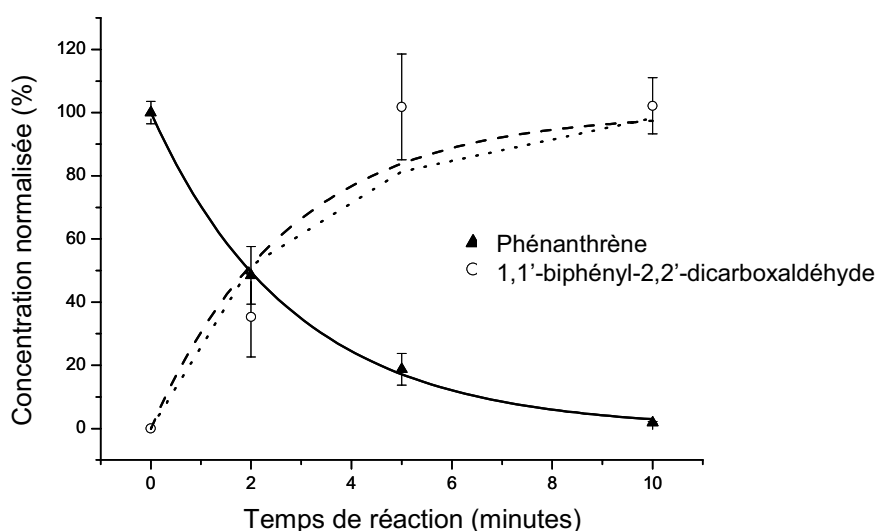


Figure IV. 17 Décroissance du phénanthrène et formation du 1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde en fonction du temps d'exposition à l'ozone. Toutes les valeurs des concentrations normalisées sont calculées par rapport à la concentration particulaire initiale en phénanthrène. La courbe en trait plein correspond à la simulation par une exponentielle du premier ordre de la concentration en phénanthrène. La courbe en pointillé correspond à la simulation par une exponentielle du premier ordre de la concentration en 1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde. La courbe en « tiret » correspond à la simulation par une exponentielle du premier ordre de la perte de phénanthrène. Chaque point expérimental est une moyenne de 3 répliques. Une barre d'erreur représente ici $\pm 1 \sigma$ (écart-type expérimental).

La **Figure IV. 18** montre que la perte d'anthracène par réaction avec l'ozone n'est pas compensée par la formation d'anthrone et d'antraquinone. Tous les produits d'oxydation de l'anthracène n'ont donc pas été identifiés. Toutes les courbes simulées sur cette figure sont des courbes exponentielles du premier ordre. Toutefois, considérant le faible nombre de points expérimentaux pour décrire ces courbes, et le fait que le bilan carboné n'est pas complet, aucune interprétation du mécanisme d'oxydation par l'ozone de l'anthracène adsorbé sur silice n'est proposé pour l'instant.

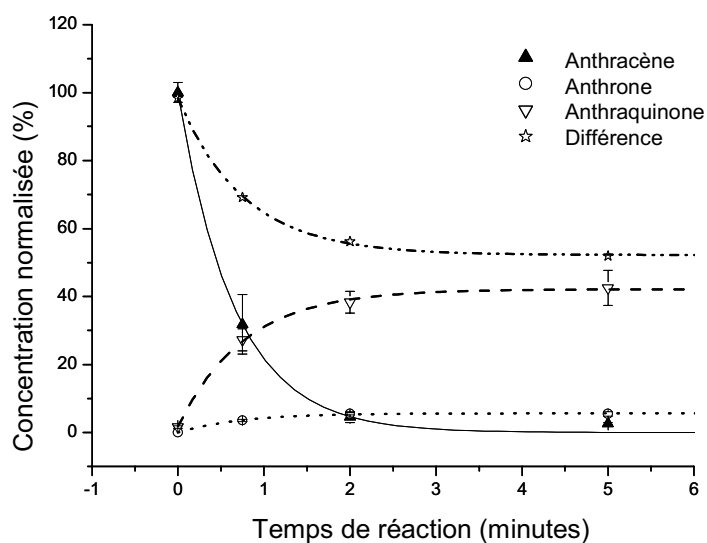


Figure IV. 18 Décroissance de l'anthracène et formation de l'anthrone et de l'antraquinone, en fonction du temps d'exposition à l'ozone. Toutes les valeurs des concentrations normalisées sont calculées par rapport à la concentration particulaire initiale en anthracène. La courbe en trait plein correspond à la simulation par une exponentielle du premier ordre de la concentration en anthracène. La courbe en pointillé correspond à la simulation par une exponentielle du premier ordre de la concentration en anthrone. La courbe en « tiret » correspond à la simulation par une exponentielle du premier ordre de la concentration en antraquinone. La courbe en « tiret-point-point » correspond à la perte d'anthracène non identifiée. Chaque point expérimental est une moyenne de trois répliques. Une barre d'erreur représente ici $\pm 1 \sigma$ (écart-type expérimental).

L'étude des produits de réaction du phénanthrène et de l'anthracène avec l'ozone, même si celle-ci est incomplète, a permis d'identifier les produits primaires de la réaction de ces deux composés avec l'ozone, ces composés étant susceptibles d'être eux-mêmes éventuellement dégradés ensuite par l'ozone. Elle sera poursuivie dans un travail futur afin de proposer un mécanisme d'oxydation complet et représentatif de celui qui peut se dérouler dans l'atmosphère.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail était de documenter le devenir atmosphérique des hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés sur des particules solides et d'évaluer l'influence des paramètres physico-chimiques de ces particules sur leur réactivité vis à vis des oxydants atmosphériques. Cet objectif était inscrit dans une double volonté de contribuer à l'évaluation de l'impact sanitaire des réactions de dégradation des HAP particulaires, et à une meilleure description des processus physico-chimiques atmosphériques, tenant compte des réactions aux interfaces gaz/solides.

Au cours de ce travail, les réactions du dioxyde d'azote (NO_2) et de l'ozone (O_3) avec 13 HAP adsorbés ont été étudiées pour différents types de particules modèles. Pour ce faire, deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés selon l'oxydant, le dispositif expérimental employé pour les réactions avec l'ozone ayant été développé et optimisé pendant cette étude. Dans les deux cas, les réactions ont été étudiées dans des conditions de pseudo-premier ordre. Les constantes cinétiques de ces réactions ont été déduites du suivi de la concentration en HAP particulaire en fonction du temps d'exposition à l'oxydant, réalisé selon un protocole analytique élaboré, ayant fait l'objet d'une validation complète. Les protocoles analytiques pour l'identification et la quantification des produits de réaction du phénanthrène et de l'anthracène avec l'ozone ont été développés au cours de ce travail. La méthode de quantification utilisée tout au long de ce travail était basée sur un double étalonnage interne. La séparation et la détection des analytes a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Suite à la validation du protocole analytique, une partie de cette étude a consisté à optimiser l'extraction des HAP particulaires, pour permettre de travailler, dans le futur, à des concentrations en HAP particulaires plus faibles. Il a alors été montré que le toluène était un meilleur solvant que le dichlorométhane pour l'extraction des HAP fortement liés à des matrices carbonées, telles que le graphite ou les particules diesel. La technique d'extraction par fluide pressurisé (130 °C, 130 bars, 2 cycles statiques de 8 minutes, 60 % en volume de renouvellement du solvant) est plus efficace que l'extraction assistée par micro-ondes focalisées (30 W, 10 minutes) pour ces mêmes matrices. La présence d'une fraction organique soluble sur les particules semble favoriser l'extraction des HAP.

L'étude cinétique des réactions du dioxyde d'azote (NO_2) et de l'ozone (O_3) avec 13 HAP adsorbés sur différents types de particules solides a permis de mesurer les constantes de vitesse de second ordre de ces réactions. Ces mesures cinétiques ont été réalisées pour différentes concentrations en oxydant. Les constantes de pseudo-premier ordre étant proportionnelles aux concentrations en oxydant dans la phase gazeuse, l'élémentarité de la réaction entre le HAP adsorbé et l'oxydant en phase gazeuse a été vérifiée. La décroissance d'un HAP en fonction du temps de réaction avec l'oxydant a toujours pu être simulée par une fonction exponentielle du premier ordre. Toutefois, cette décroissance a été observée sous deux profils différents, selon que la réaction ait lieu en totalité, ou que seule une fraction de la quantité initiale du composé présent sur les particules ne réagisse. Les résultats de cette étude confirment que la réactivité des HAP est influencée par la nature chimique des particules sur lesquelles ils se trouvent adsorbés. Plus précisément, le graphite semble avoir un effet stabilisant sur les HAP les plus réactifs, ceci pouvant être dû aux interactions électroniques entre HAP et graphite. La taille des particules et la taille des pores n'influencent pas la réactivité des HAP adsorbés sur des particules de silice vis à vis de l'ozone. Par contre, la taille des pores, ou la surface spécifique, influence la quantité de HAP disponible pour la réaction avec l'oxydant. Il a aussi été observé, sans toutefois être expliqué, que la concentration particulaire en HAP est un facteur important pour la réactivité : la vitesse de réaction étant plus grande quand la concentration est plus faible. Les temps de vie des HAP particuliers en conditions atmosphériques polluées par rapport à NO_2 ou O_3 , peuvent atteindre quelques minutes seulement pour certains composés, et sont donc à prendre en compte lors des prélèvements de particules in situ.

L'identification et la quantification des produits de réaction du phénanthrène et de l'anthracène avec l'ozone ont montré que le phénanthrène était dégradé intégralement en 1,1'-biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde et que l'anthracène était dégradé en anthrone et anthraquinone. Cependant, pour l'anthracène, le bilan carboné basé sur la formation de ces deux produits de réaction n'est pas complet. Tous les produits d'oxydation de l'anthracène avec l'ozone n'ont donc pas été identifiés.

Les résultats de ce travail, fondé sur l'étude systématique de l'influence de l'oxydant et des différents paramètres des particules (nature chimique des particules, taille des particules, taille des pores, concentration particulaire en HAP), permettent de mettre en

évidence la pertinence de la réactivité chimique des HAP particulaires dans les conditions atmosphériques. Ils constituent une base de travail pour l'estimation des temps de vie des HAP particulaires atmosphériques et les réactions étudiées peuvent être comparées à d'autres réactions d'oxydation et à d'autres processus de perte des HAP dans l'atmosphère, tels que la photodégradation ou le dépôt.

Les perspectives sont nombreuses.

- ▶ Dans un premier temps, il conviendra d'améliorer encore l'analyse des produits d'oxydation afin de compléter le bilan carboné pour l'anthracène, et les données cinétiques de formation des produits. Ceci permettrait de déterminer plus finement les mécanismes réactionnels mis en jeu dans les processus étudiés. Par ailleurs, l'utilisation d'un système expérimental avec une détection par spectrométrie de masse, couplée en ligne au réacteur, permettrait d'identifier et de quantifier les processus ayant lieu en phase gazeuse, simultanément à la réaction à l'interface gaz/solide, et ainsi de compléter l'information recueillie par le seul suivi des concentrations particulaires.

- ▶ L'étude des réactions d'oxydation des HAP particulaires adsorbés sur des particules réelles, plus complexes mais également plus représentatives des particules atmosphériques sera également envisagée, afin de comparer les résultats à ceux obtenus pour des particules modèles.

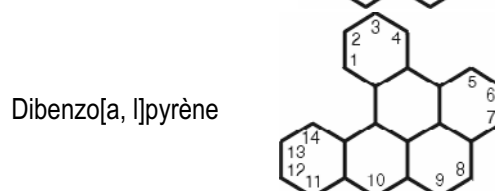
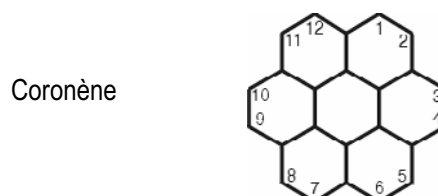
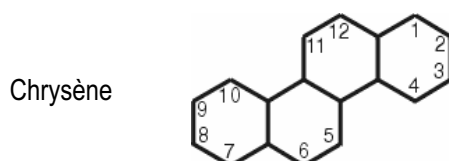
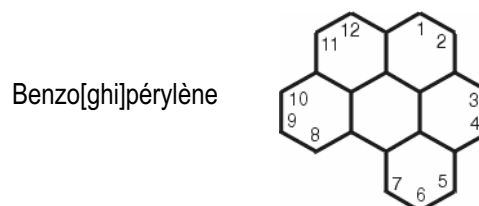
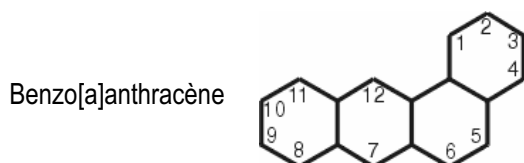
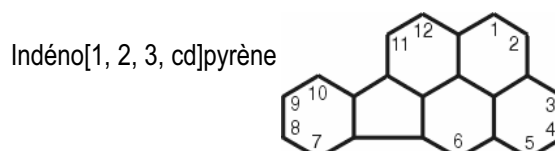
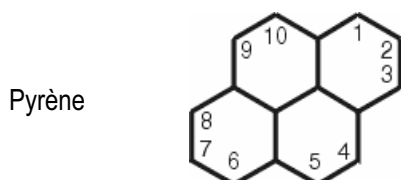
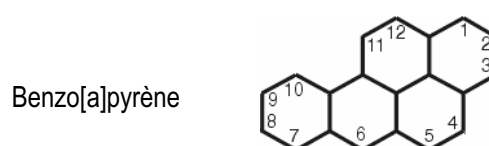
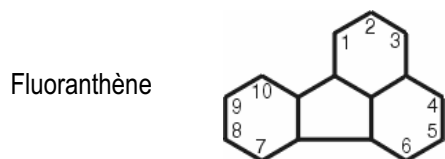
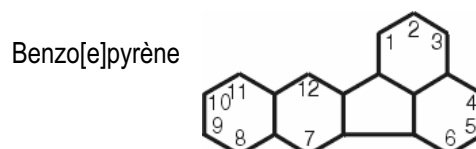
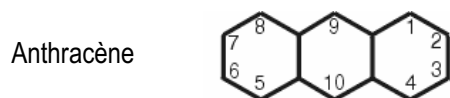
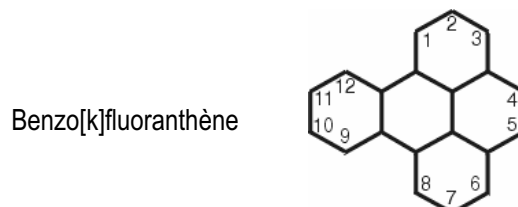
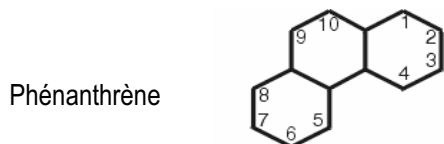
- ▶ Il sera également essentiel d'étudier les réactions des HAP particulaires exposés à un mélange d'oxydants, éventuellement en présence de lumière pour en confronter les résultats avec ceux obtenus pour des réactions isolées. La comparaison entre les résultats obtenus en laboratoire et les données recueillies lors de campagnes de prélèvement pourrait alors devenir très fructueuse.

- ▶ Parallèlement à la poursuite des études de réactivité, la caractérisation des particules, notamment par microscopie à balayage électronique, sera approfondie afin de compléter la description des phénomènes étudiés.
- ▶ Un travail théorique sur les interactions entre HAP et surface, puis sur les réactions entre oxydant en phase gazeuse et HAP adsorbé pourrait à la fois confirmer les mécanismes élucidés et affiner leur compréhension. Une étude théorique des interactions entre HAP et graphite est d'ores et déjà en cours au laboratoire, en collaboration avec le laboratoire Physique Moléculaire de Besançon (Equipe de Sylvain Picaud).

ANNEXES

Annexe 1

Numérotation des atomes de carbone dans les molécules d'hydrocarbures aromatiques polycycliques utilisées dans cette étude selon la nomenclature IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry), d'après NIST special publication 922, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon structure index, L. C. Sander et S. A. Wise, 1997.



Annexe 2

Conditions optimisées pour l'extraction par fluide pressurisé des hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés sur des particules solides modèles.

Matrice	Solvant	Pression	Température	Nombre de cycles	Renouvellement
silice	dichlorométhane	100 bars	100 °C	1 × 8 minutes	
graphite	toluène	130 bars	130 °C	2 × 8 minutes	60 % volume

Résumé :

Ce travail a eu pour objectif l'étude de la réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) adsorbés sur des particules solides, vis à vis d'oxydants atmosphériques. Le devenir des HAP particulaires dans l'atmosphère étant encore mal documenté, cette étude présente un intérêt à la fois du point de vue de la chimie atmosphérique et du point de vue de l'impact sanitaire des HAP et de leurs dérivés. L'utilisation des techniques d'extraction assistée par micro-ondes focalisées et par fluide pressurisé a permis d'optimiser le dosage des HAP fortement liés aux matrices solides carbonées. Au cours de ce travail, les constantes de vitesse ont été mesurées pour les réactions de 13 HAP adsorbés sur différents types de particules modèles (graphite et silice), avec deux oxydants atmosphériques : le dioxyde d'azote et l'ozone. L'influence de différents paramètres (nature de l'oxydant, composition chimique et propriétés granulométriques des particules, structure du HAP). Finalement, l'identification et le suivi de la formation des produits majoritaires de réaction du phénanthrène et de l'anthracène particulaires avec l'ozone ont été réalisés.

Mots clés :

HAP, HAP particulaires, particules atmosphériques, particules minérales, particules carbonées, particules modèles, ozone, dioxyde d'azote, cinétique, produits d'oxydation, extraction.

Abstract :

This work deals with the study of the reactivity of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with atmospheric oxidants. The atmospheric fate of particulate PAHs remains fairly unknown. Therefore, the rate constants of the reactions of two atmospheric oxidants (nitrogen dioxide and ozone) with 13 PAHs adsorbed on model particles (graphite and silica) were measured in this study. The extraction of PAHs strongly bounded to solid matrices was optimised using both focused microwave assisted extraction and pressurised fluid extraction techniques. The reactivity of particulate PAHs was compared for two different oxidants and for particles of different chemical composition, and granulometric properties. Moreover, the formation of the major ozonation products of phenanthrene and anthracene was studied for graphite and silica particles.

Key words :

PAHs, particulate PAHs, atmospheric particles, mineral particles, carbonaceous particles, model particles, ozone, nitrogen dioxide, kinetics, oxidation products, extraction.