

## Note technique

### CARACTERISATION CHIMIQUE DES HAP (HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES) ET DE LEURS DERIVES NITRES ET OXYGENES (NITRO-HAP ET OXY-HAP) LORS DE L'EPISODE DE POLLUTION PARTICULAIRE DE MARS 2014

Alexandre Albinet (INERIS)

#### SYNTHESE

Une caractérisation chimique approfondie des échantillons de filtres relatifs à l'épisode de pollution aux PM de 2014 vis-à-vis des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de leurs dérivés nitrés et oxygénés, pour des sites localisés en différents points du territoire français, a été réalisée afin d'évaluer l'impact sanitaire des PM et les sources primaires/secondaires des nitro-HAP et oxy-HAP au cours de cette période de pic de pollution.

Les résultats obtenus ne permettent pas d'établir un lien direct entre les évolutions temporelles des concentrations totales des nitro-HAP, oxy-HAP et la composition chimique des PM, et notamment la formation secondaire d'espèces inorganiques explicitant la majeure partie du pic de pollution particulaire observé en cette période. Par manque de données toxicologiques disponibles, notamment pour les oxy- et nitro-HAP potentiellement d'origine secondaire, il est difficile d'établir un lien direct entre les concentrations toxiques équivalentes associées à ces substances toxiques et l'augmentation des concentrations en PM en lien avec la formation de nitrate et/ou sulfate d'ammonium par des processus photochimiques. Les résultats d'analyse de ratio caractéristique d'évaluation de l'origine primaire/secondaire des nitro-HAP ont cependant permis de mettre en évidence que la période de fin d'hiver-début printemps, avec des conditions photo-oxydantes propices et des émissions primaires toujours importantes (chauffage résidentiel) de composés organiques volatils ou semi-volatils précurseurs (dont HAP), est favorable à la formation secondaire de nitro-HAP et certainement d'aérosol organique secondaire (AOS).

## 1. CONTEXTE ET OBJECTIFS

---

L'année 2014 a été marquée par un épisode de pollution particulaire au mois de mars 2014. Ce type d'épisode revient de façon régulière en cette période de l'année et est expliqué en majeure partie par une forte contribution du nitrate (et sulfate) d'ammonium (Favez et al., 2015; Favez and Leoz, 2014; Favez et al., 2012).

Les résultats de l'étude des HAP et de leurs dérivés nitrés et oxygénés (nitro-HAP et oxy-HAP) sur le site urbain de fond de Grenoble Les Frênes en 2013, ont montré que ces pics de PM de fin d'hiver – début printemps correspondent aux concentrations maximales en nitro-HAP et sont potentiellement des périodes propices à la formation secondaire des dérivés des HAP (Albinet and Tomaz, 2014; Tomaz, 2015). En effet, en cette période, les conditions photo-oxydantes sont favorables (pics de PM explicités par la forte proportion de nitrate d'ammonium, composé secondaire inorganique) et les émissions primaires de HAP parents sont toujours importantes (chauffage résidentiel).

Ainsi, une caractérisation chimique approfondie vis-à-vis des HAP et de leurs dérivés nitrés et oxygénés des échantillons de filtres relatifs à cet épisode de pollution aux PM pour des sites localisés en différents points du territoire français a été réalisée afin d'évaluer l'impact sanitaire des PM et les sources primaires/secondaires des nitro-HAP et oxy-HAP au cours de cette période de pic de pollution.

## 2. MATERIELS ET METHODES

---

### 2.1 Echantillons

Les échantillons de filtre qui ont été analysés correspondent à ceux disponibles via le programme CARA (caractérisation chimique de particules) (Favez and Leoz, 2014) et s'étendent sur la période du 05 au 18 mars 2014. Au final, les échantillons de 7 sites ont été analysés pour lesquels les données de caractérisation chimique des PM sont déjà disponibles (EC/OC, anions/cations). Les sites retenus sont les sites de fond urbain de Lens, Rouen (Petit-Quevilly), Lyon, Talence, Dax, le site trafic de Roubaix et le site rural national de Revin (Favez and Leoz, 2014).

### 2.2 Analyse des HAP et de leurs dérivés

Les HAP et leurs dérivés ont été extraits selon la méthode QuEChERS (Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe) et analysés par UPLC-Fluorescence (HAP) et GC-NICI/MS (oxy-HAP et nitro-HAP) selon les procédures décrites auparavant (Albinet et al., 2014; Albinet et al., 2013).

Au final, 17 HAP, 19 oxy-HAP et 31 nitro-HAP ont effectivement été quantifiés et retenus pour l'interprétation des résultats de cette étude (HAP : Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, 2-Methyl fluoranthene, Pyrene, Benzo[a] anthracene, Chrysene, Retene, Benzo[e]pyrene, Benzo[j]fluoranthene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Dibenzo[a,h]anthracene, Benzo[g,h,i]perylene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene, Coronene ; oxy-HAP : Phthalaldehyde, 1,4-Naphthoquinone, 1-Naphthaldehyde, 2-Formyl-trans-cinnamaldehyde, 1-Acenaphthone, 9-Fluorenone, Biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde, Xanthone, Acenaphthenequinone, 6H-Dibenzo[b,d]pyran-6-one, 9,10-Anthraquinone, 1,8-Naphthalic anhydride, 2-Methylanthraquinone, 9-Phenanthrenecarboxaldehyde, Benzo[a]fluorenone, Benzo[b]fluorenone, Benzanthrone, 1-Pyrenecarboxaldehyde, Benz[a]anthracene-7,12-dione ; nitro-HAP : 1-Nitronaphthalene, 2-Methyl-1-Nitronaphthalene + 1-Methyl-5-Nitronaphthalene, 2-Nitronaphthalene, 1-Methyl-4-nitronaphthalene, 1-Methyl-6-nitronaphthalene, 1,5-Dinitronaphthalene, 2-Nitrobiphenyl, 3-Nitrobiphenyl, 3-Nitrodibenzofuran, 5-Nitroacenaphthene, 2-Nitrofluorene, 9-Nitroanthracene, 9-Nitrophenanthrene, 2-Nitrodibenzothiophene, 3-Nitrophenanthrene, 2-Nitroanthracene, 9-Methyl-10-Nitroanthracene, 2-Nitrofluoranthene, 3-Nitrofluoranthene, 4-Nitropyrene, 1-Nitropyrene, 2-Nitropyrene, 7-Nitrobenzo[a]anthracene, 6-Nitrochrysene, 1,3-Dinitropyrene, 1,6-Dinitropyrene, 1,8-Dinitropyrene, 1-Nitrobenzo[e]pyrene+6-Nitrobenzo[a]pyrene, 3-Nitrobenzo[e]pyrene, 1-Nitrobenzo[a]pyrene, 3-Nitrobenzo[e]pyrene).

### 2.3 Assurance qualité

La validité de la méthode d'extraction QuEChERS vis-à-vis des protocoles d'extraction spécifiées dans la norme NF EN 15549 et XP/TS 16645 pour l'analyse des HAP a été vérifiée lors d'études précédentes (Albinet et al., 2013) et récemment lors de la CIL européenne sur l'analyse des HAP (Verlhac and Albinet, 2015).

Des contrôles d'efficacité d'extraction des HAP et de leurs dérivés ont été réalisés par l'extraction d'un matériau de référence (NIST SRM 1649b, urban dust) pour lequel des valeurs certifiées, de références et indicatives sont disponibles pour les HAP et certains nitro-HAP et oxy-HAP. Ces contrôles ont été réalisés en début et en fin de la série analytique complète des échantillons collectés (n=6). Les résultats obtenus étaient conformes et comparables aux valeurs reportées par le NIST et par différents auteurs incluant les valeurs obtenues lors du développement de la méthode d'extraction QuEChERS (Albinet et al., 2014; Albinet et al., 2013).

Les limites de quantification (LQ) ont été déterminées à partir du rapport signal/bruit obtenu sur le chromatogramme issu de la solution étalon ayant la plus faible concentration. Ce rapport a été multiplié par 10 afin d'obtenir une LQ instrumentale pour chaque composé. Pour l'ensemble des composés, HAP, OHAP et NHAP, les concentrations mesurées dans les échantillons inférieures à la LQ instrumentale ont été remplacées pour les calculs des moyennes par la valeur de LQ/2 associée au composé quantifié.

L'homogénéité des filtres issus de prélèvements réalisés avec des DA-80 a été vérifiée lors de nombreux travaux précédents, et pour différentes familles de composés chimiques incluant les HAP, permettant une utilisation de poinçons de filtre afin de faire une caractérisation chimique composite de l'aérosol (Favez et al., 2010 ; El Haddad et al., 2013).

Les blancs de terrain n'étant pas disponibles, des blancs de laboratoires (n=5) ont été réalisés afin d'évaluer toute éventuelle contamination lors du traitement des échantillons. Les résultats obtenus ont montré des concentrations très faibles pour tous les composés et généralement <LQ.

## 2.4 Evaluation des concentrations toxiques équivalentes

Une évaluation du risque cancérigène associé à l'inhalation du mélange des HAP et de leurs dérivés a été réalisée. Pour cela, une concentration en équivalence toxique a été calculée en utilisant les facteurs d'équivalence toxique (FET) des HAP et de leurs dérivés disponibles dans la littérature. Ceux-ci sont calculés en prenant le B[a]P comme référence pour lequel le FET est par convention égal à 1 (OEHHA, 2011). Les FET permettent d'obtenir une concentration atmosphérique totale en équivalent B[a]P ( $\text{ng.m}^{-3}$ ) prenant en compte l'aspect toxique (uniquement cancérigène) des HAP et de leurs dérivés.

$$C_{TEQ} = \left[ \sum_i [HAP] (i) * FET(i) + \sum_i [Oxy - HAP] (i) * FET(i) + \sum_i [Nitro - HAP] (i) * FET(i) \right]$$

Tableau 1: Facteurs d'équivalence toxiques (FET) disponibles dans la littérature pour les HAP, nitro-HAP et oxy-HAP et utilisés dans cette étude.

<b>Composés</b>	<b>FET</b>	<b>Références</b>
<b>HAP</b>		
Phénanthrène	0,001	(Doornaert and Pichard, 2006)
Anthracène	0,01	(Doornaert and Pichard, 2006)
Fluoranthène	0,001	(Doornaert and Pichard, 2006)
Pyrène	0,001	(Larsen and Larsen, 1998)
Benz[a]anthracène	0,1	(Doornaert and Pichard, 2006)
Chrysène	0,01	(Doornaert and Pichard, 2006)
Benzo[b]fluoranthène	0,1	(OEHHA, 2011)
Benzo[j]fluoranthène	0,1	(OEHHA, 2011)
Benzo[k]fluoranthène	0,1	(OEHHA, 2011)
Benzo[e]pyrène	0,002	(Larsen and Larsen, 1998)
Benzo[a]pyrène	1	(OEHHA, 2011)
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	0,1	(Doornaert and Pichard, 2006)
Dibenzo[a,h]anthracène	1	(Doornaert and Pichard, 2006)
Benzo[g,h,i]perylène	0,01	(Doornaert and Pichard, 2006)
Coronène	0,001	(Doornaert and Pichard, 2006)
<b>OHAP</b>		
9,10-Anthraquinone <sup>a</sup>	0,018	(Durant et al., 1996)
<b>NHAP</b>		
5-Nitroacénaphthène <sup>a</sup>	0,01	(OEHHA, 2011)
2-Nitrofluorène	0,01	(OEHHA, 2011)
9-Nitroanthracène	0,0032	(Durant et al., 1996)
2-Nitrofluoranthène <sup>a</sup>	0,05	(Durant et al., 1996)
1-Nitropyrène	0,1	(OEHHA, 2011)
4-Nitropyrène	0,1	(OEHHA, 2011)
6-Nitrochrysène	10	(OEHHA, 2011)
1,3-Dinitropyrène	0,031	(Durant et al., 1996)
1,6-Dinitropyrène	10	(OEHHA, 2011)
1,8-Dinitropyrène	1	(OEHHA, 2011)

<sup>a</sup> Composés potentiellement secondaires.

### 3. RESULTATS ET DISCUSSION

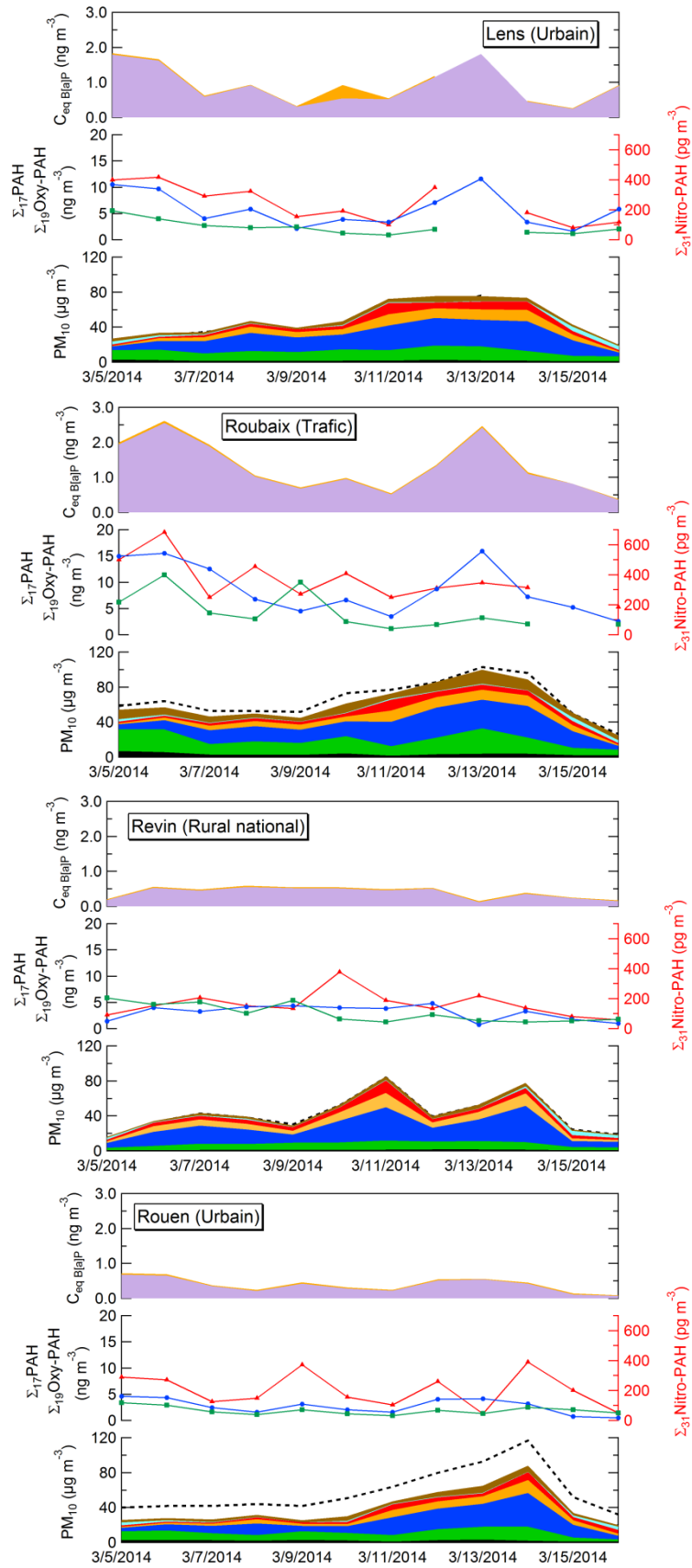
---

#### 3.1 Evolution temporelle des concentrations et concentrations toxiques équivalentes

Les évolutions temporelles comparées, pour chaque site et sur la période du pic de pollution, des concentrations de  $\Sigma_{17}\text{HAP}$ ,  $\Sigma_{19}\text{Oxy-HAP}$ ,  $\Sigma_{31}\text{Nitro-HAP}$  et de la composition chimique des  $\text{PM}_{10}$  (Favez and Leoz, 2014) sont présentées sur la Figure 1.

Comme observé lors des études précédentes en France, les concentrations des HAP et des oxy-HAP sont du même ordre de grandeur tandis que celles des nitro-HAP sont 100 fois plus faibles (Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008; Albinet and Tomaz, 2014; Ringuet et al., 2012a; Tomaz, 2015).

Si l'impact de la formation secondaire et de la contribution du nitrate et sulfate d'ammonium sur les concentrations en  $\text{PM}_{10}$  est évident sur les sites de la partie Nord et Est de la France (Lens, Rouen, Revin, Roubaix et Lyon), il est très difficile de faire un lien direct avec les évolutions des concentrations en HAP et leurs dérivés sur la période de l'étude. Aucune corrélation significative n'est aussi observée sur ces mêmes sites avec la fraction organique (OM) de l'aérosol. Seuls les deux sites plus faiblement impactés par l'épisode de pollution particulaire national, Dax et Talence, avec des contributions en nitrate et sulfate d'ammonium plus faibles, présentent une évolution temporelle des concentrations corrélée entre les HAP et leurs dérivés mais aussi avec OM ( $r^2=0.5-0.95$ ). Ces résultats montrent bien le caractère plutôt primaire des sources de particules issues des émissions liées aux activités de combustion (biomasse notamment) sur la partie Sud-Ouest de la France tandis que sur la partie Nord et Est, les processus secondaires de formation des particules inorganiques étaient évidents et majoritaires. Ainsi, contrairement à ce qui avait été observé dans le cas de Grenoble en 2013, il est difficile de mettre en évidence ici un lien direct entre les processus secondaire de formation d'aérosol inorganique et la formation secondaire des dérivés oxygénés et nitrés des HAP. La stabilité de l'atmosphère avec la formation récurrente de couches d'inversion permettant une accumulation des polluants et leur réactivité sur une plus longue période avaient certainement favorisé les processus de formation secondaire sur Grenoble avec des concentrations maximales en nitro-HAP lors d'épisodes de pollution particulaire avec de fortes contributions en nitrate d'ammonium (Albinet and Tomaz, 2014; Tomaz, 2015).



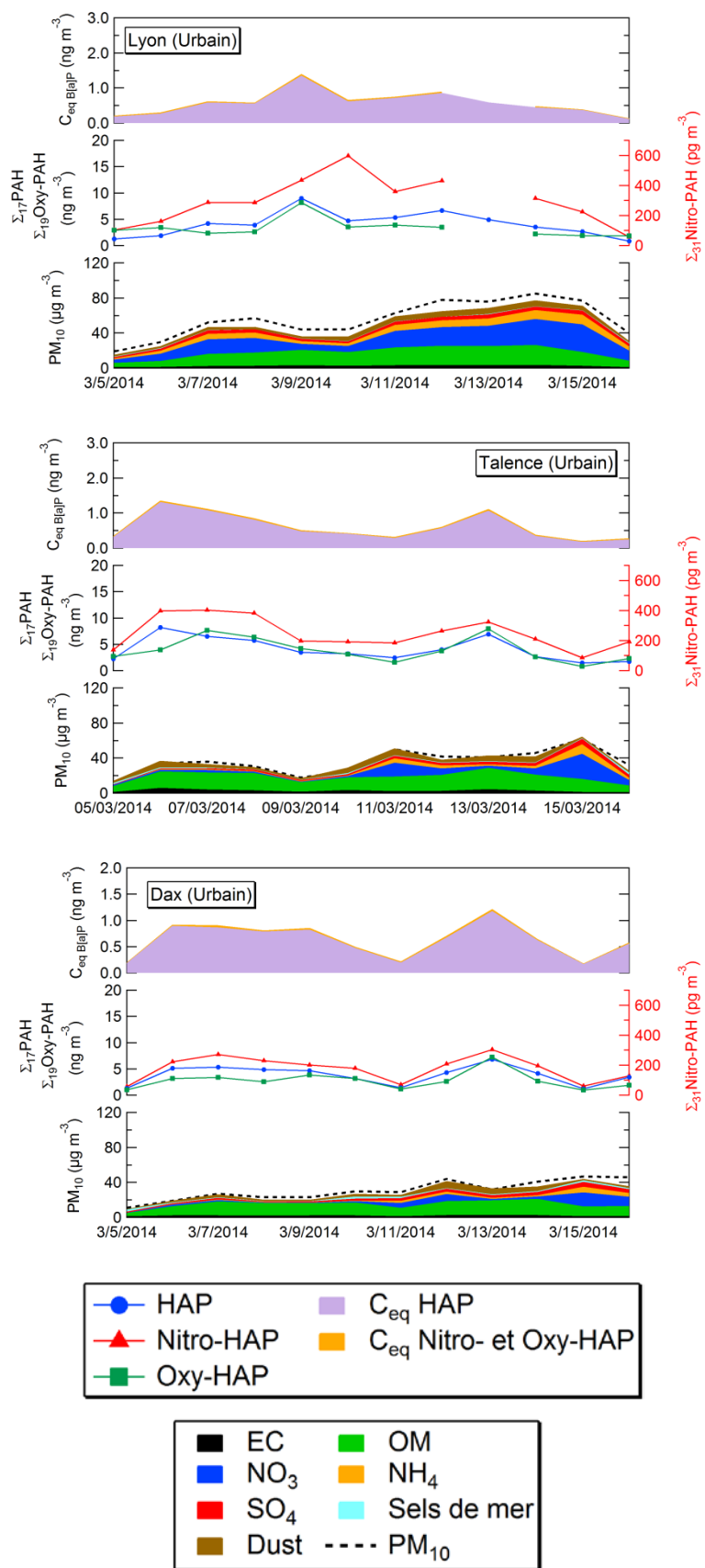


Figure 1 : Evolutions temporelles des concentrations totales en HAP, nitro-HAP et oxy-HAP et de leurs concentrations équivalentes toxiques (15 HAP, 10 nitro-HAP et 1 oxy-HAP) comparées à l'évolution de la composition chimique des PM pour les sept sites de l'étude.



### 3.2 Concentrations toxiques équivalentes

Les évolutions temporelles pour chaque site des concentrations toxiques équivalentes des HAP, oxy-HAP et nitro-HAP sont présentées sur la Figure 1. Comme pour l'évolution temporelle des concentrations totales en HAP et leurs dérivés, il n'y a pas de lien direct évident qui peut être observé avec une augmentation de la contribution des dérivés des HAP au risque cancérigène total lié aux composés aromatiques polycycliques en cette période de pollution particulaire d'origine secondaire. Ce résultat est en grande partie modéré par le fait que le nombre de composés pris en compte, dans le calcul des concentrations équivalentes est très limité pour les dérivés des HAP et notamment pour les oxy-HAP où seule 1 valeur de TEF est disponible alors que ces composés présentent des concentrations similaires à leurs HAP parents. De plus, le nombre de composés, potentiellement d'origine secondaire, pour lesquels les TEF sont disponibles est encore plus limité (Tableau 1). Un grand travail est donc encore nécessaire d'un point de vue toxicologique afin de pouvoir faire une « vraie » évaluation de risque cancérigène liée à la présence et à l'exposition à ces composés toxiques dans l'air ambiant. De plus, les TEF ont un rendu limité de la toxicité de ces composés car ils ne prennent en compte que le caractère cancérigène des substances alors que plusieurs études montrent que le caractère mutagène des oxy-HAP et nitro-HAP est jusqu'à 100 000 fois plus important que celui des HAP parents (Durant et al., 1996; Durant et al., 1998; Pedersen et al., 2004; Pedersen et al., 2005; Rosenkranz and Mermelstein, 1985).

### 3.3 Sources primaires/secondaires des nitro-HAP

Afin d'apprécier l'origine primaire ou secondaire des dérivés nitrés des HAP, le rapport 2-NF/1-NP (2-nitrofluoranthène/1-nitropyrene) est généralement utilisé (Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008; Albinet and Tomaz, 2014; Bamford and Baker, 2003; Ciccioli et al., 1996; Ringuet et al., 2012a; Ringuet et al., 2012b). Le 2-nitrofluoranthène est un composé uniquement formé dans l'atmosphère par réaction du fluoranthène en phase gazeuse avec  $\text{NO}_2$ , initiée par le radical OH le jour, ou par le radical nitrate ( $\text{NO}_3$ ) la nuit. Il est alors considéré comme un « traceur » de la formation des nitro-HAP en phase gazeuse. A l'inverse, le 1-nitropyrene est un composé essentiellement émis par des émissions directes, et notamment les véhicules diesel, et ne serait pas issu de la réactivité en phase gazeuse du pyrene dans l'atmosphère. Il est donc un « traceur » de l'émission primaire des nitro-HAP dans l'atmosphère. En considérant que le 2-nitrofluoranthène et le 1-nitropyrene se dégradent dans l'atmosphère à la même vitesse (Fan et al., 1996), un rapport 2-NF/1-NP supérieur à 5 indique une origine secondaire prédominante des nitro-HAP alors qu'un rapport inférieur à 5 met en avant leur origine primaire.

Les résultats des rapports 2-NF/1-NP observés sur chaque site pendant toute la période du pic de pollution particulaire sont présentés sous forme de boîte à moustache sur la Figure 2.

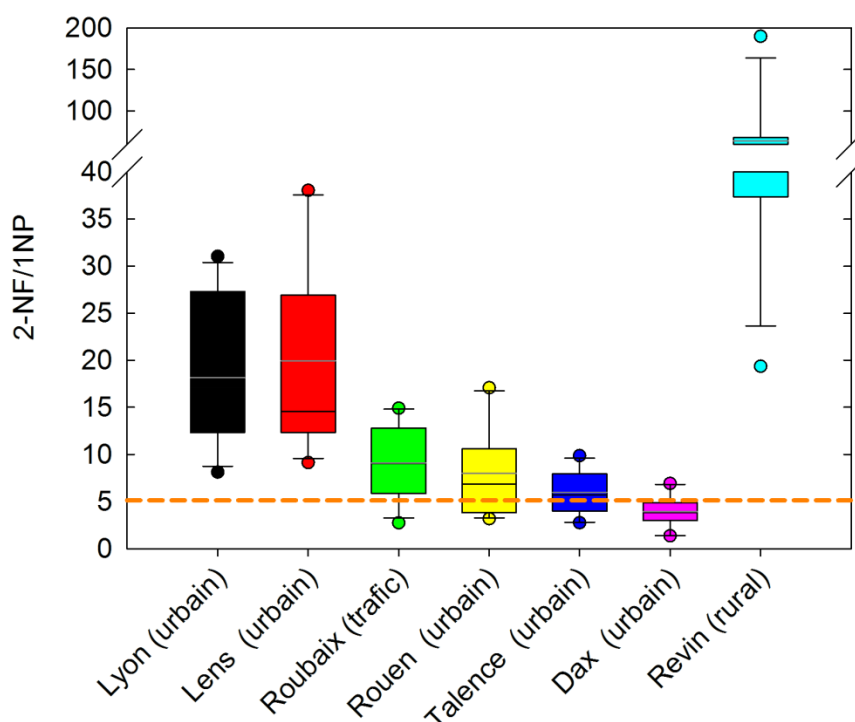


Figure 2 : Boîtes à moustaches du ratio 2-Nitrofluoranthène/1-Nitropyrene (2-NF/1-NP) sur la période du pic de pollution pour les sept sites de l'étude (n=12). La moyenne est indiquée par la barre grise dans les boîtes à moustaches.

Les résultats obtenus permettent de montrer que les processus de formation secondaire des nitro-HAP sont prépondérants sur les sites du Nord et de l'Est de la France pendant l'épisode de pollution particulaire ( $2\text{-NF}/1\text{-NP} > 7$  en moyenne). Ceci est d'autant plus évident sur un site éloigné de toute source directe de pollution tel que le site rural national de Revin pour lequel les ratios 2-N/1-NP sont largement les plus importants ( $2\text{-NF}/1\text{-NP} > 50$  en moyenne). Ces résultats sont donc cohérents avec une origine des particules majoritairement issus de processus de formation secondaire comme indiqué par la forte proportion de nitrate et de sulfate d'ammonium au cours de l'épisode de pollution. Sur les deux sites du Sud-Ouest de la France, Talence et Dax, l'origine des nitro-HAP semble plus liée à une émission directe par les processus de combustion ( $2\text{-NF}/1\text{-NP} \leq 5$  en moyenne). Ce résultat est en adéquation avec l'impact plus modéré du nitrate et sulfate d'ammonium observé sur ces sites au cours de l'épisode de pollution.

Ces résultats montrent bien que les périodes correspondant à des pics de PM explicités par des processus secondaire de formation d'espèces inorganiques (nitrate et/ou sulfate d'ammonium) sont aussi des périodes propices aux processus photochimiques de formation d'espèces secondaires organiques tels que les nitro-HAP. La formation d'aérosol organique secondaires (AOS) est certainement aussi favorisée avec des conditions photo-oxydantes propices et des émissions primaires, de composés organiques volatils ou semi-volatils précurseurs, toujours importantes en fin d'hiver-début printemps (chauffage résidentiel).

## 4. CONCLUSIONS

---

Une caractérisation chimique approfondie des HAP et de leurs dérivés nitrés et oxygénés a été réalisée pour la période correspondant au pic de pollution particulaire de Mars 2014 sur plusieurs sites localisés en différents points du territoire français. Les résultats obtenus ne permettent pas d'établir un lien direct entre les concentrations des nitro-HAP et oxy-HAP et leurs évolutions temporelles avec la composition chimique des PM et notamment la formation secondaire d'espèces inorganiques explicitant la majeure partie du pic de PM observé en cette période. De même, faute d'un nombre de données toxicologiques suffisant notamment pour les composés potentiellement d'origine secondaire, il est difficile d'établir un lien direct entre les concentrations toxiques équivalentes associées à ces substances toxiques et l'augmentation des concentrations en particules dues aux processus photochimiques de formation d'espèces inorganiques. Néanmoins, les résultats d'analyse de rapport caractéristique d'évaluation de l'origine primaires/secondaire des nitro-HAP, ont permis de mettre en évidence que la période de fin d'hiver-début printemps, avec des conditions photo-oxydantes propices et des émissions primaires, de composés organiques volatils ou semi-volatils précurseurs (dont HAP), toujours importantes (chauffage résidentiel), est favorable à la formation secondaire de nitro-HAP et certainement d'aérosol organique secondaires (AOS).

## 5. REFERENCES

---

- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., and Villenave, E.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources, *Sci. Total Environ.*, 384, 280-292, 2007.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., and Jaffrezo, J. L.: Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys. Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning., *Atmos. Environ.*, 42, 43-54, 2008.
- Albinet, A., Nalin, F., Tomaz, S., Beaumont, J., and Lestremau, F.: A simple QuEChERS-like extraction approach for molecular chemical characterization of organic aerosols: application to nitrated and oxygenated PAH derivatives (NPAH and OPAH) quantified by GC-NICIMS, *Anal. Bioanal. Chem.*, 406, 3131-3148, 2014.
- Albinet, A. and Tomaz, S.: Etude des dérivés nitrés et oxygénés des HAP (NHAP et OHAP) dans l'air ambiant de Grenoble en 2013: variations saisonnières, concentrations, sources, partition gaz/particule et évaluation de risque cancérigène, LCSQA/INERIS, 2014.
- Albinet, A., Tomaz, S., and Lestremau, F.: A really quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) extraction procedure for the analysis of particle-bound PAHs in ambient air and emission samples, *Sci. Total Environ.*, 450-451, 31-38, 2013.
- Bamford, H. A. and Baker, J. E.: Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region, *Atmos. Environ.*, 37, 2077-2091, 2003.

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

Doornaert, B. and Pichard, A.: Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes : approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique-FET) et approche par mélanges. Évaluation de la relation dose-réponse pour des effets non cancérigènes : Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR), INERIS, 2006.

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

Durant, J. L., Lafleur, A. L., Plummer, E. F., Taghizadeh, K., Busby, W. F., and Thilly, W. G.: Human lymphoblast mutagens in urban airborne particles, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1894-1906, 1998.

Fan, Z., Kamens, R. M., Hu, J., Zhang, J., and McDow, S.: Photostability of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons on combustion soot particles in sunlight, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1358-1364, 1996.

Favez, O., Amodeo, T., and Leoz, E.: Observation et analyse en temps quasi-réel des épisodes de pollution particulaire de mars 2015, LCSQA, 2015.

Favez, O. and Leoz, E.: Description du programme CARA du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air, LCSQA, 2014.

Favez, O., Petit, J.-E., Bessagnet, B., Meleux, F., Chiappini, L., Lemeur, S., Labartette, C., Chappaz, C., Guergnion, P.-Y., Saison, J.-Y., Chrétien, E., Pallares, C., Verlhac, S., Aujay, R., Malherbe, L., Beauchamp, M., Piot, C., Jaffrezo, J. L., Besombes, J. L., Sciare, J., Rouil, L., and Leoz-Garziandia, E.: Caractéristiques et origines principales des épisodes de pollution hivernaux aux PM<sub>10</sub> en France, *Poll. Atm.*, N° spécial particules - Novembre 2012, 2012.

Larsen, J. C. and Larsen, P. B.: Chemical Carcinogens. In: *Air Pollution and Health*, Hester, R. E. and Harrison, R. M. (Eds.), The Royal Society of Chemistry, 1998.

OEHHA: Chemical-specific summaries of the information used to derive unit risk and cancer potency values, Appendix B, OEHHA, 2011.

Pedersen, D. U., Durant, J. L., Penman, B. W., Crespi, C. L., Hemond, H. F., Lafleur, A. L., and Cass, G. R.: Human-cell mutagens in respirable airborne particles in the northeastern United States. 1. Mutagenicity of fractionated samples, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 682-689, 2004.

Pedersen, D. U., Durant, J. L., Taghizadeh, K., Hemond, H. F., Lafleur, A. L., and Cass, G. R.: Human cell mutagens in respirable airborne particles from the Northeastern United States. 2. Quantification of mutagens and other organic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 9547-9560, 2005.

Ringuet, J., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., and Villenave, E.: Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France), *Sci. Total Environ.*, 437, 297-305, 2012a.

Ringuet, J., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., and Albinet, A.: Particle size distribution of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs and OPAHs) on traffic and suburban sites of a European megacity: Paris (France), *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 8877-8887, 2012b.

Rosenkranz, H. S. and Mermelstein, R.: The genotoxicity, metabolism and carcinogenicity of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Environmental Science and Health. Part C: Environmental Carcinogenesis Reviews*, 3, 221-272, 1985.

Tomaz, S.: Etude des composés polyaromatiques dans l'atmosphère. Caractérisation moléculaire et processus réactionnels en lien avec l'aérosol organique, 2015. Université de Bordeaux, 2015.

Verlhac, S. and Albinet, A.: European Interlaboratory Comparison for the analysis of PAH in ambient air, LCSQA, 2015.