

NOTE DU LCSQA - Surveillance des HAP**Comparaison de systèmes de piégeage de l'ozone du type « dénuder » pour la mesure des HAP dans l'air ambiant.****E. LEOZ (LCSQA/INERIS)****RESUME**

L'objectif de cette étude était d'évaluer et de comparer différentes technologies de filtre à ozone de type dénudeur permettant de limiter l'artéfact de mesure des HAP (incluant le B[a]P) lié à leur dégradation au cours du prélèvement dû à leur réaction avec l'ozone notamment.

Trois technologies dénudeurs, à base de MnO_2 , liquide ionique et charbon actif et compatibles avec des préleveurs haut débit ($30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) et bas débit (1 et $2,3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$), ont été testées lors d'une campagne de terrain réalisée en Avril 2011 sur le site de Passy en Haute-Savoie. Les résultats obtenus ont permis de montrer le bénéfice de telles technologies sur la mesure du B[a]P car la sous-estimation des concentrations du B[a]P peut être de l'ordre de 15 à 45 %. Les différences de résultats observées entre les différentes technologies dénudeurs testées ont permis de mettre en évidence que cette sous estimation des concentrations en HAP (B[a]P) ne semble pas uniquement liée à leur dégradation par l'ozone. D'autres oxydants et notamment le NO_2 peuvent avoir un impact très important sur la mesure des concentrations atmosphériques en B[a]P. Finalement, les résultats obtenus ici ont permis de montrer qu'à l'heure actuelle aucune technologie dénudeur ozone n'est compatible avec une surveillance réglementaire des HAP. Ainsi, le LCSQA, mais également le groupe CEN TC264 WG 21, ne recommande pas l'utilisation des dénudeurs ozone commerciaux actuels (haut débit ou bas débit à base de MnO_2) car il est évident que leur développement et leur validation ne sont pas complètes. Aucun système dénudeur normatif n'a pu être défini à ce jour. Le développement et la validation d'autres types de dénudeur à oxydants (incluant O_3 et NO_2) doit être encouragée.

CONTEXTE ET OBJECTIFS

Les hydrocarbures polycycliques (HAP) sont des composés émis en phase gazeuse et particulaire par les combustions dans l'atmosphère et sont largement étudiés et surveillés en raison de leur caractère cancérigène et/ou mutagène avéré (IARC, 2010) En Europe et en France leur surveillance dans l'air ambiant est rendue obligatoire par la directive européenne 2004/104/CE et une valeur cible de 1 ng m^{-3} en concentration moyenne annuelle sur les PM_{10} a même été définie pour le benzo[a]pyrène (B[a]P) (European Official Journal, 2005).

La mesure des concentrations particulières des HAP est classiquement réalisée par la collecte des particules de l'air ambiant par filtration à haut débit ($\geq 30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) ou bas débit ($\leq 9 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) puis extraction des HAP par solvant et analyse par GC/MS ou HPLC/Fluorescence. A titre d'exemple, en Europe et en France, la mesure des concentrations atmosphériques en B[a]P doit être réalisée selon la norme NF EN 15549.

Toutefois, de nombreuses études ont montré que la mesure des HAP souffrait de nombreux artefacts dû au prélèvement lui-même conduisant à une sous estimation de leurs concentrations atmosphériques particulières. Parmi les artefacts de prélèvements, celui de la dégradation chimique par réaction des HAP particulières collectés avec les oxydants de l'atmosphère et notamment l'ozone sont, à priori, les plus significatifs (Spaulding et al., 1999). L'impact de l'ozone sur la détermination des concentrations atmosphériques des HAP et notamment du B[a]P a été démontré par de nombreuses études lors de l'utilisation de préleveurs bas et haut débit (Creutzmacher, 2004, 2006; Goriaux et al., 2006; Liu et al., 2006; Menichini, 2009; Peters and Seifert, 1980; Pitts et al., 1980; Pitts Jr et al., 1986; Schauer et al., 2003; Tsapakis and Stephanou, 2003 et références incluses). Il convient de noter que la norme NF EN 15549 fait elle-même référence à ce problème.

Afin de réduire l'importance de la dégradation des HAP et d'autres composés organiques particuliers par réaction avec l'ozone au cours du prélèvement, il est possible d'utiliser un filtre à ozone de type dénuder placé en amont du filtre de collecte des particules. De nombreux auteurs décrivent dans la littérature des systèmes de dénuder ozone conçus pour des préleveurs bas débit (Edney et al., 2003; Jaoui et al., 2005; Liu et al., 2006; Ortiz et al., 2006; Spaulding et al., 1999) et seuls deux auteurs ont proposé des systèmes dénuders compatibles avec des préleveurs haut débit ($\geq 30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) (Albinet et al., 2010; Tsapakis and Stephanou, 2003). La problématique de l'ozone est de première importance pour le comité de normalisation européen (CEN) et de nombreux tests et études ont déjà été réalisés afin d'évaluer des systèmes dénuder ozone commerciaux bas et haut débit adaptable sur les préleveurs couramment utilisés en Europe (Partisol et Digitel Da-80). L'ensemble de ces études, en complément également de celles menées par le LCSQA ces dernières années, a permis de montrer que la perte en B[a]P par réaction avec l'ozone au cours du prélèvement peut être comprise entre 20 et 60 % (Harel and Leoz-Garziandia, 2010; Menichini, 2009). Toutefois, les mécanismes de dégradation des HAP sont très complexes et l'attribution claire des pertes en B[a]P ou autres HAP à leur réactivité avec l'ozone au cours du prélèvement est sujette à discussion (Goriaux et al., 2006).

Cependant, il apparaît que d'une part, les systèmes développés dans le cadre d'études de recherche ne sont pas forcément compatibles avec leur utilisation dans le cadre d'une surveillance réglementaire des HAP en raison de leur coût, leur mise en œuvre et/ou leur maintenance parfois complexe. D'autre part, différents tests ont montré que le seul système dénuder commercial disponible et compatible avec les préleveurs haut débit présente des problèmes d'efficacité notamment dans des conditions atmosphériques humides (Gladtke, 2007).

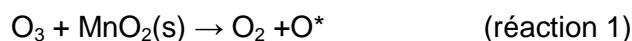
Ainsi, l'objectif de travaux menés par le LCSQA en 2011 sur cette thématique était d'une part de comparer lors d'une étude de terrain différents systèmes dénudeurs ozone (haut débit et bas débit, commerciaux et de recherche) afin d'évaluer leur compatibilité dans le cadre d'une surveillance réglementaire des HAP dans l'air ambiant. De plus, l'objectif était également d'apporter des éléments complémentaires sur le bénéfice de tels systèmes sur la détermination des concentrations atmosphériques particulières en HAP et notamment en B[a]P.

METHODOLOGIE

L'étude de terrain a été réalisée en Haute-Savoie (74) sur le site de Passy de l'AASQA AIR-APS (maintenant Air Rhône-Alpes) du 06 au 24/04/2011.

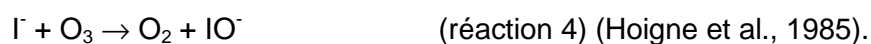
Quatre préleveurs haut débit Digital DA-80 ($30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$), deux préleveurs bas débit Thermo Partisol ($1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$)¹ et deux préleveurs bas débit Leckel ($2,3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) tous équipés de tête de prélèvement PM_{10} ont été mis en œuvre en parallèle. Pour les préleveurs bas débit, un préleveur de chaque type était équipé d'un système dénudeur ozone commercial à base de dioxyde de manganèse (MnO_2). Pour les DA-80, trois préleveurs étaient équipés de dénudeurs ozone mais de conception différente : commercial, avec une céramique dont la structure en nid d'abeille est imprégnée de MnO_2 (high flow ozone denuder- MnO_2 : HFOD- MnO_2 ou low flow ozone denuder MnO_2 : LOD- MnO_2), recherche, avec une céramique de structure en nid d'abeilles imprégnée d'un liquide ionique à base de iodure (high flow ozone denuder-ionic liquid : HFOD-IL) (Albinet et al., 2010) et à base de tubes de charbon actif massif en nid d'abeilles (high flow atmospheric denuder : HFAD) (Albinet et al., 2012) (Figure 1).

Dans le cas des dénudeurs à base de MnO_2 , l'élimination de l'ozone est réalisée selon le principe de réaction suivant (Oyama, 2000) :



où * représente le site catalytique de MnO_2

Le principe d'élimination de l'ozone par le HFOD-IL, repose sur la réaction de l'ion iodure qui compose la partie anionique du liquide ionique utilisé pour le revêtement de la céramique composant le dénudeur (1-octyl-3, 5-diméthylpyridinium iodide; $[\text{O35LUT}]^+[\text{I}]^-$) (Albinet et al., 2010). L'élimination de l'ozone se fait selon un ou les deux principes suivants :



L'efficacité de piégeage de l'ozone par ce type de dénudeur a été démontrée sur le terrain en conditions réelles ($30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, atmosphère humide et sèche) sur une longue période continue (5 jours) et pour de fortes teneurs en ozone (de l'ordre de $240 \mu\text{g m}^{-3}$ en moyenne) (Albinet et al., 2010).

¹ Compte tenu du comportement erratique du préleveur Partisol pendant la campagne d'étude de terrain, les résultats obtenus avec ce dernier ne seront ni présentés, ni discutés ici.

En ce qui concerne le HFAD, il faut noter que ce dénudeur n'est pas spécifique de l'ozone mais qu'il peut potentiellement piéger une large gamme de composés gazeux. En effet, les capacités d'adsorption du charbon actif massif, qui compose le dénudeur, vis-à-vis des oxydants tels que O_3 ou NO_x mais aussi de composés organiques volatils ou semi-volatils ont largement été démontrées et sont très bien documentés dans la littérature (e.g. Mastral et al., 2000; Mastral et al., 2003; Metts and Batterman, 2006; Mikuška et al., 2003; Rubel et al., 1995; Yi et al., 2009 et référence incluses). L'efficacité de piégeage du HFAD a été démontrée en condition réelle de terrain sur une longue période continue (10 jours) dans des conditions météorologiques variées (pluie et soleil) et pour de teneurs moyennes en ozone de l'ordre $240 \mu g m^{-3}$ (Albinet et al., 2012).

Le prélèvement des phases particulaire (filtre quartz, Whatman QMA, préalablement calcinés à $500^\circ C$ pendant 2 h) et gazeuse (PUF, polyuréthane foam, Tisch, préalablement conditionnées par extraction liquide pressurisée avec du dichlorométhane, Dionex ASE 300) a été réalisé. Le pas de temps de prélèvement était de 24 h avec un ramassage d'échantillons collectés réalisé immédiatement après la fin du cycle d'échantillonnage. Les échantillons collectés étaient ensuite enroulés dans du papier d'aluminium (pliés face contre face exposée pour les filtres) et placés dans des sachets hermétiques puis stockés au froid à $-18^\circ C$ jusqu'à leur analyse. Le même dénudeur a été utilisé sur toute la campagne de terrain dans le cas du LOD- MnO_2 , HFAD et du HDOD-IL tandis que le HFOD- MnO_2 a été changé une fois à mi-parcours.

Les échantillons collectés ont ensuite été extraits avec du dichlorométhane par extraction liquide pressurisée (Dionex ASE 200 et 350). Les extraits ont ensuite été re-concentrés sous flux d'azote (presque à sec) puis repris dans un volume connu d'acétonitrile et analysés par HPLC/Fluorescence-UV. La méthode analytique utilisée permettait la détermination des concentrations de 20 HAP incluant le B[a]P. L'ensemble des protocoles utilisés ici étaient conformes au guide des recommandations LCSQA pour le prélèvement et l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'air ambiant (Albinet, 2011) et à la norme EN NF 15549.

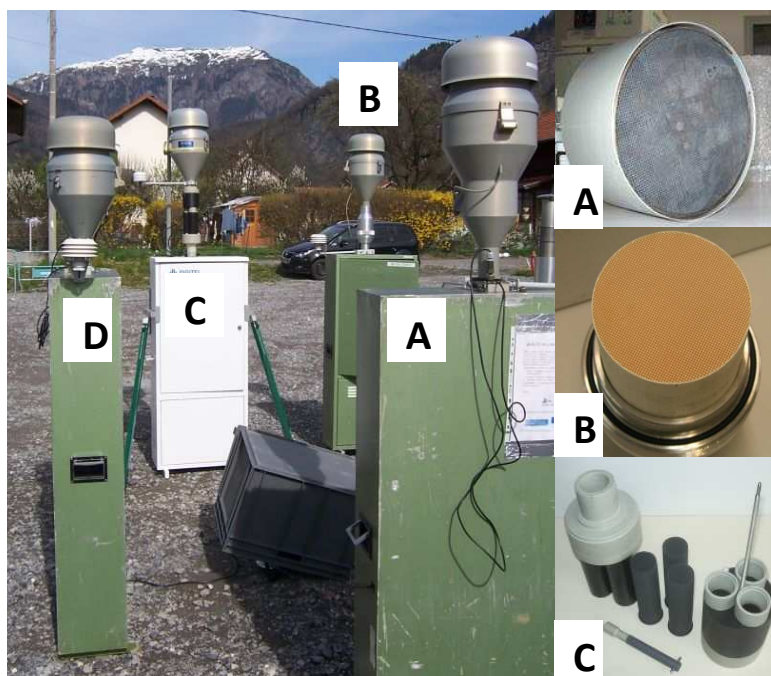


Figure 1 : Photos des systèmes dénudeurs compatibles avec les préleveurs haut débits DA-80 déployés sur le terrain (haut) et présentés en détails (bas). A : HFOD- MnO_2 ; B : HFOD-IL ; C : HFAD ; D : HVS-Réf (DA-80 classique de référence).

RESULTATS ET DISCUSSION

Les conditions moyennes atmosphériques rencontrées au cours de la campagne d'étude de terrain sont regroupées dans le Tableau 1. Il convient de noter que sur toute la période d'étude la météorologie était très bonne (soleil) et qu'aucune précipitation n'a eu lieu. Les concentrations observées pour les principaux polluants (PM_{10} , NO_x et O_3) étaient donc assez modérées.

Tableau 1 : Température ($^{\circ}C$) et concentrations atmosphériques moyennes des principaux polluants (PM_{10} , O_3 et NO_x , en $\mu g m^{-3}$).

T°	PM_{10}	O_3	NO_x
14 (4) ^a	24 (14)	68 (36)	20 (23)

^a : moyenne (écart type sur la campagne de prélèvement)

La comparaison des concentrations déterminées avec chaque système de prélèvement peut être réalisée avec différents niveaux de compréhension. Dans la présente note et dans un souci de clarté de présentation, seuls les résultats relatifs aux concentrations particulières en HAP (composés présents sur le filtre de collecte des particules) seront discutés.

Tout d'abord, la comparaison des concentrations totales particulières moyennes en HAP déterminées avec chaque système de prélèvement (Figure 2) montre qu'il y a peu d'écart entre les systèmes étudiés ici. Les concentrations déterminées sont réellement équivalentes entre les systèmes de prélèvements. Seul le HFOD- MnO_2 semble surestimer les concentrations totales en HAP particulières tandis que le HFOD-IL semble les sous-estimer.

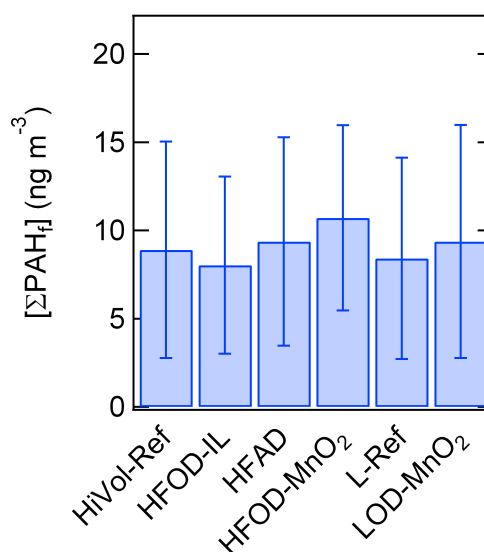


Figure 2 : Comparaison des concentrations totales particulières moyennes en HAP déterminées avec chaque système de prélèvement. ΣPAH_f = Somme des concentrations moyennes des 20 HAPs présents en phase particulaire (filtre). 1σ = Ecart-type sur la période de prélèvement. HiVol-Réf : DA-80 (haut débit) de référence ; HFOD-IL : dénudeur haut débit liquide ionique ; HFAD : dénudeur haut débit charbon actif ; HFOD- MnO_2 : dénudeur haut débit commercial MnO_2 ; L-Réf : Leckel (bas débit) de référence ; LOD- MnO_2 : dénudeur bas débit commercial MnO_2 .

La comparaison des différents préleveurs peut-être abordée en étudiant les évolutions temporelles comparées aux concentrations totales particulaires en HAP (Figure 3). On observe donc une très bonne corrélation entre tous les préleveurs et peu d'écart en termes de valeur absolue. On peut également remarquer qu'il n'y a aucun écart notable de concentration entre les préleveurs en lien les variations de concentrations en O₃.

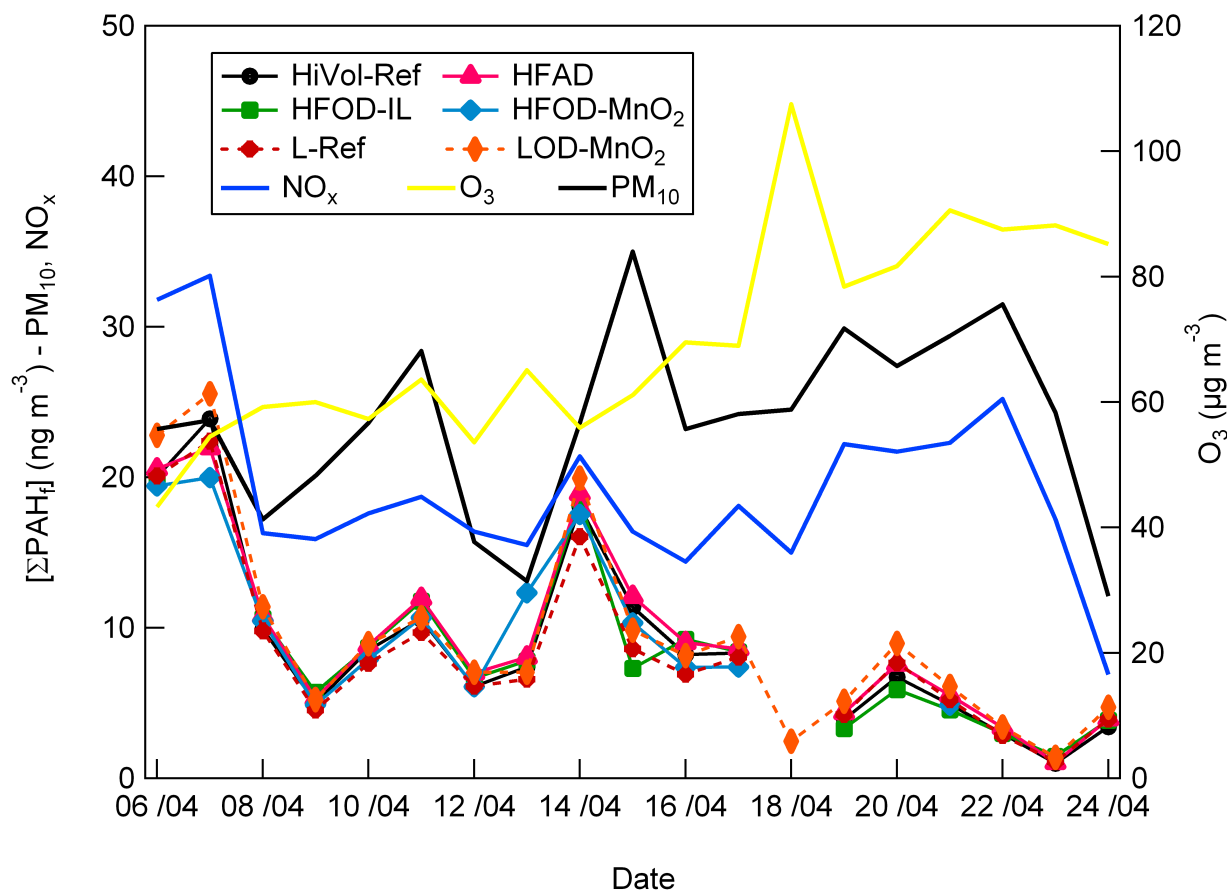


Figure 3 : Comparaison des évolutions temporelles des concentrations totales particulaires en HAP déterminées avec chaque système de prélèvement. Evolution temporelle des concentrations en PM₁₀, NO_x et O₃ sur la même période.

La comparaison des concentrations individuelles des HAP déterminées avec les préleveurs conventionnels et avec ceux munis d'un dénudeur est présentée sur la Figure 4. Les corrélations sont excellentes entre les préleveurs munis et non munis de systèmes dénudeurs ($R^2 \geq 0,95$). Seule la corrélation observée pour le préleveur HFOD-II est plus faible ($R^2 = 0,85$). Les pentes des droites de régression sont toutes proches de 1. On observe toutefois une légère surestimation des concentrations par le LOD-MnO₂ (pente = 1,11) et une sous estimation des concentrations par le HFOD- MnO₂ (pente = 0,91) et surtout par le HFOD-IL (pente = 0,85). Les concentrations déterminées avec le HFAD sont équivalentes à celles déterminées avec le HiVol-Réf (DA-80 de référence). D'une manière générale, les différences observées entre les préleveurs sont assez faibles (maximum 15 %) et donc peu significatives compte tenu de l'incertitude associée à la mesure des HAP dans l'air ambiant (de l'ordre de 40%) (Macé et al., 2010). Enfin, il est important de noter que l'utilisation des dénudeurs ne semble pas induire de biais systématique car les valeurs des ordonnées à l'origine des droites de régression sont très faibles (de 0,00 à 0,05).

Le même type de démarche et d'analyse peut être fait pour le B[a]P (Figure 5). Quelque soit le préleveur considéré les corrélations sont très bonnes entre les préleveurs munis de dénudeurs et les préleveurs de références ($R^2 > 0,92$). Les concentrations déterminées avec le HFOD-IL et HFAD sont totalement équivalentes à celle déterminées avec le HiVol-Réf (pente = 1,03) tandis qu'elles sont sous-estimées avec le HFOD-MnO₂ d'environ 15 % et surestimées d'environ 30 % avec le LOD- MnO₂. Enfin, il est intéressant de noter que les ordonnées à l'origine pour le HFOD-MnO₂, HFAD et HFOD-IL sont assez importantes et représentent un biais systématique de l'ordre de 0,1 à 0,2 ng m⁻³ de B[a]P.

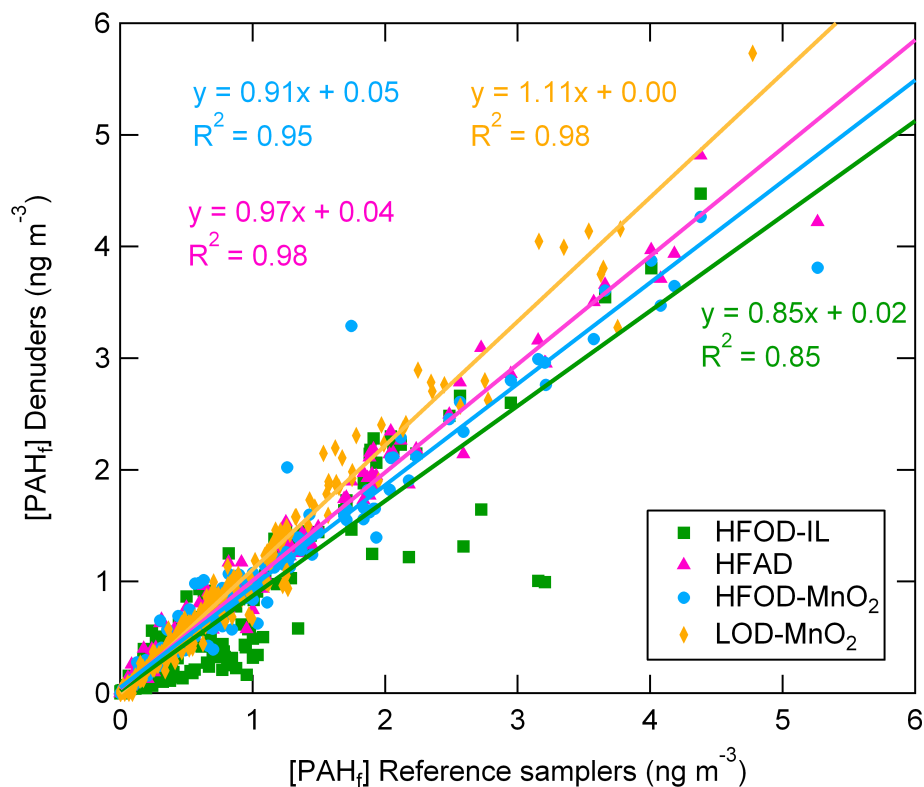


Figure 4 : Comparaison des concentrations particulières individuelles des HAP déterminées avec les préleveurs conventionnels et avec ceux munis d'un dénudeur.

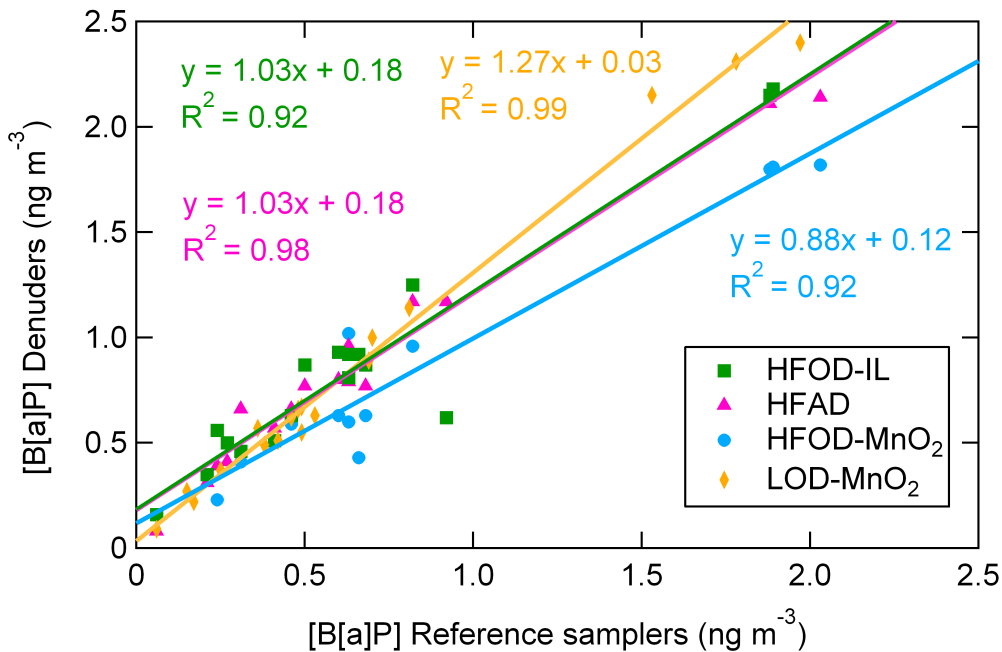


Figure 5 : Comparaison des concentrations particulaires en B[a]P déterminées avec les préleveurs conventionnels et avec ceux munis d'un dénudeur.

En se basant sur cette présentation et analyse des résultats relatifs au B[a]P, on pourrait donc conclure que le HFAD et HFOD-IL n'ont pas d'impact majeur sur la détermination des concentrations en B[a]P, que le HFOD-MnO₂ commercial induit un artéfact négatif et n'apporte donc aucun bénéfice sur la mesure du B[a]P et que finalement le préleveur bas débit muni d'un dénudeur commercial LOD-MnO₂ semble être la solution la mieux adaptée à une surveillance réglementaire du B[a]P dans l'atmosphère.

Cependant, en se focalisant sur le seul B[a]P, on peut avoir une fausse interprétation des résultats car le comportement et le bénéfice ou non apportée par chaque technologie dénudeur semble plus complexe comme l'illustre la Figure 4 qui représente l'ensemble des HAP pris de façon individuelle. De fait, afin d'avoir la représentation la plus juste et la plus globale possible du bénéfice de la technologie dénudeur ozone pour la mesure des HAP il est intéressant de représenter et confronter les valeurs des rapports de concentrations en HAP particulaires déterminées avec un système dénudeur sur celles déterminées avec le système de référence (haut ou bas débit) et ceci pour chaque HAP (R_{PAHi}).

$$R_{PAHi} = [HAP_i]_{Dénudeur} / [HAP_i]_{Référence} \quad (\text{équation 1})$$

Lorsque $R_{PAH} > 1$, cela signifie que $[HAP_i]_{Dénudeur} > [HAP_i]_{Référence}$ et que les oxydants (O₃) sont efficacement piégés par le dénudeur. Si $R_{PAH} = 1$, les concentrations déterminées avec et sans dénudeur sont équivalentes et le système dénudeur n'a pas d'impact sur la détermination de concentrations particulaires des HAP. Enfin, si $R_{PAH} < 1$, cela signifie que $[HAP_i]_{Dénudeur} < [HAP_i]_{Référence}$ et que l'on a donc un piégeage des HAP présents en phase gazeuse par le dénudeur induisant finalement une limitation de l'artéfact positif de prélèvement dû à l'adsorption des HAP gazeux ou semi-volatils sur le support de prélèvement des particules.

Enfin, afin de s'affranchir de la variabilité du protocole d'analyse des HAP et du débit de prélèvement (haut débit vs bas débit), ce rapport R_{PAHi} peut être normalisé par celui déterminé pour l'indéno[1,2,3-cd]pyrène (IND) (R_{IND}). En effet, ce composé est totalement associé à la phase particulaire (e.g. Albinet et al., 2007; Albinet et al., 2008; Odabasi et al., 1999 et références incluses) et est stable (faiblement réactif) vis-à-vis de l'ozone notamment (Ringuet et al., 2012) et permet donc de mettre en œuvre cette approche avec un très bon niveau de confiance.

Les résultats du calcul des valeurs des ratios R_{PAHi} normalisés par R_{IND} (R_{PAHi} / R_{IND}) sont présentés sur la Figure 6. Notons que seules les valeurs de R_{PAHi} / R_{IND} pour les HAP présents exclusivement en phase particulaire sont présentées ici (en accord avec le choix de l'indéno[1,2,3-cd]pyrène pour la normalisation du rapport R_{PAHi}). Cette représentation permet de comparer l'impact de l'utilisation du dénudeur sur la mesure de HAP dont la réactivité avec l'ozone est très différente. Par exemple, le B[e]P et le Coronène sont « à priori » bien plus stables que le B[a]P et le B[a]A. Ainsi, mis à part le B[a]P, les valeurs de R_{PAHi} / R_{IND} observées sont toutes proches de 1 (comprises entre 0,9 et 1,1) quelque soit le HAP et le système de prélèvement équipé d'un dénudeur considéré indiquant que finalement, l'utilisation d'un dénudeur a peu d'impact sur la détermination des concentrations en HAP autres que celles du B[a]P.

On peut également voir que dans le cas du HFOD-MnO₂ les valeurs de R_{PAHi} / R_{IND} sont toutes très proches de 1 même pour le B[a]P. Ces observations semblent donc remettre en cause bénéfique et l'efficacité de ce type de dénudeur pour la mesure des HAP particuliers dans l'air ambiant. Finalement, on peut donc voir que seuls les rapports R_{PAHi} / R_{IND} observés pour le B[a]P et pour les 2 systèmes HFOD-IL, HFAD et LOD-MnO₂ sont significativement plus grand que 1 indiquant donc un piégeage effectif des oxydants de l'atmosphère (incluant l'ozone). Ces systèmes permettent alors de limiter la sous-estimation des concentrations en B[a]P de 15 à 45 % due à la dégradation par réaction chimique du B[a]P avec les oxydants gazeux au cours du prélèvement. Les valeurs des ratios R_{PAHi} / R_{IND} inférieures à 1, notamment pour le HFOD-IL, observées pour le chrysène (Chr) ne sont pas encore explicables pour le moment.

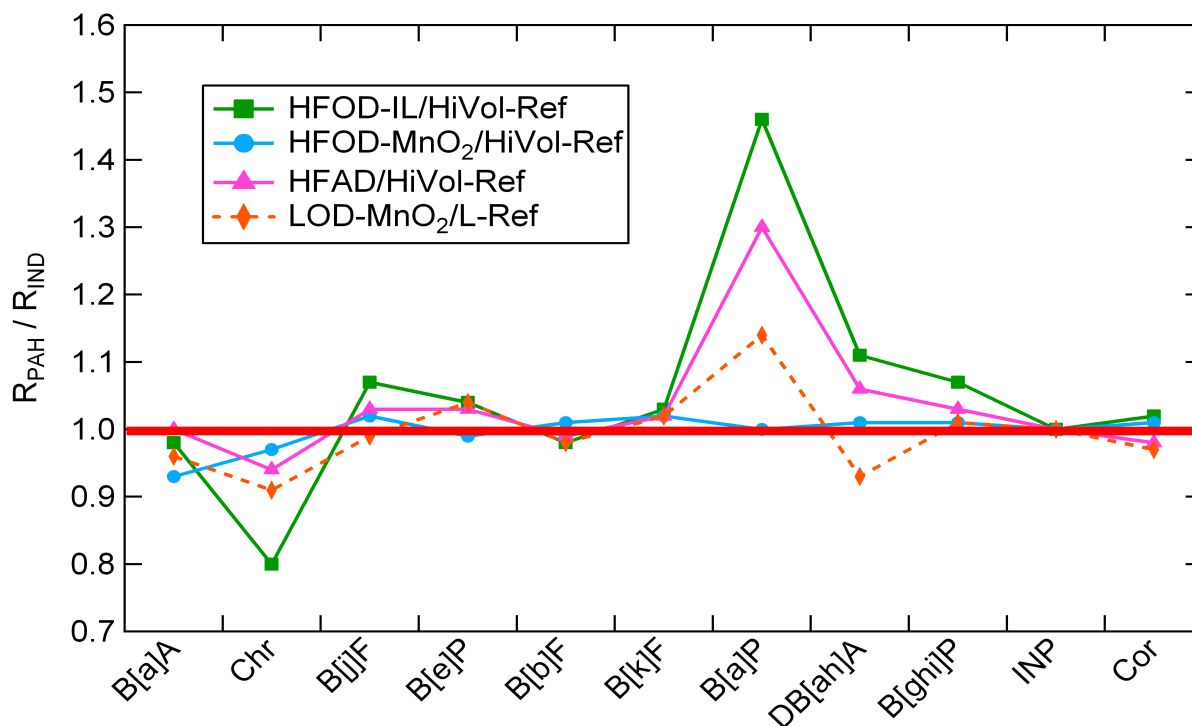


Figure 6 : Valeurs médianes des ratios de concentrations des HAP particulaires R_{PAH} (dénudeur/préleveur conventionnel) normalisés par la valeur du ratio de concentration déterminé pour l'indéno[1,2,3-cd]pyrène (R_{IND}).

Cependant, on peut également noter une différence significative des ratios observées entre le LOD-MnO₂ et le HFAD et HFOD-IL. Cette différence permet de souligner l'importance et l'effet d'autres oxydants que l'ozone (e.g. NO₂) vis-à-vis de la réactivité des HAP et plus précisément du B[a]P. En effet, la réactivité des HAP avec les oxydants de l'atmosphère ne se limite pas à celle avec O₃. Ces composés réagissent plus ou moins fortement avec tous les oxydants de l'atmosphère tels que OH, NO₃, N₂O₅, NO₂ (e.g. Arey et al., 1987, 1988; Cazaunau et al., 2010; Perraudin et al., 2005; Vione et al., 2004; Zhang et al., 2011 et références incluses). Quelque soit le système dénudeur utilisé, les radicaux OH et NO₃ sont à priori éliminés avant d'atteindre le filtre de collecte. Par contre, en plus de piéger l'ozone le dénudeur HFAD de par sa conception (charbon actif massif) permet à priori de piéger également d'autres espèces gazeuses que l'ozone et donc il permet probablement de piéger également le NO₂ atmosphérique. Le même type de remarque peut être faite pour le HFOD-IL. Le processus d'élimination de l'ozone repose sur une réaction chimique entre O₃ l'anion iodure du liquide ionique utilisé (Albinet et al., 2010). Ce même type de procédé a été utilisé par de précédents auteurs afin de concevoir un dénudeur permettant d'éliminer NO₂ de l'air ambiant (Possanzini et al., 1984). Ce dernier repose sur l'utilisation d'iodure de potassium (KI) qui va réagir avec NO₂. Ainsi, le dénudeur HFOD-IL permet probablement de piéger NO₂ en amont du filtre de collecte des particules. Enfin, il est également important de noter que Adams et al. (Adams et al., 1986) ont montré que le MnO₂ permet également d'éliminer le NO₂ et être donc utilisé en tant que dénudeur NO₂. Cependant, aucune donnée concernant les dénudeurs commerciaux MnO₂ utilisés ici n'est disponible quant à leur potentiel d'élimination de NO₂.

Des essais complémentaires ont donc été réalisés pour évaluer l'efficacité du HFOD-MnO₂ pour le piégeage du dioxyde d'azote. Pour cela, un dopage en dioxyde d'azote a été réalisé en amont du dénudeur et les concentrations ont été mesurées en amont et en aval de celui-ci. Les résultats obtenus (Figure 7) montrent que le dénudeur ne permet pas piéger efficacement NO₂. En effet, bien qu'un décalage soit observé entre les concentrations en amont et en aval du dénudeur, ce décalage semble plus lié à un effet chromatographique (adsorption par le matériau céramique lui-même, puis désorption), qu'à une réelle dégradation, comme dans le cas de l'ozone. La différence par rapport à l'étude de Adams et al., (1986), peut être due à la différence de forme cristalline de MnO₂ utilisée entre le dénudeur HFOD-MnO₂ et celui utilisé par Adams. En effet, la forme cristalline semble jouer un rôle essentiel sur le potentiel catalytique de MnO₂. (Mellors, 1984, 1986). Il convient de modérer les résultats obtenus car les expérimentations ont été réalisées par temps humide (pluie) et donc l'humidité relative très importante pourrait neutraliser l'activité catalytique de MnO₂ comme dans le cas de l'ozone (Gladtko, 2007).

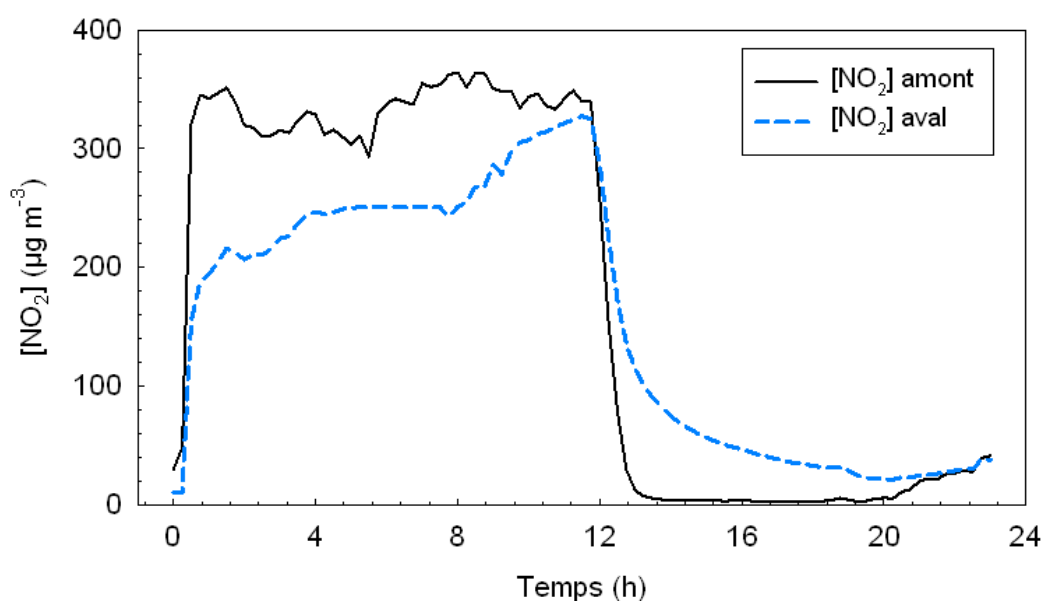


Figure 7 : Suivi de l'efficacité de piégeage du HFOD-MnO₂ vis-à-vis de NO₂.

Afin de pouvoir définitivement conclure sur les différences de résultats observées entre les dénudeurs (Figure 6, (R_{PAHi} / R_{IND})), il conviendrait de tester l'efficacité de l'ensemble des dénudeurs évalués au cours de cette étude vis-à-vis de l'élimination ou du piégeage de NO₂. Toutefois, les résultats obtenus lors de cette étude (Figure 6) montrent qu'au-delà d'une problématique ozone sur la mesure des HAP et notamment du B[a]P, les autres oxydants de l'atmosphère tel que NO₂ sont à prendre en considération et qu'il ne faut pas uniquement se focaliser sur l'ozone.

CONCLUSION

Les résultats obtenus ici montrent qu'à l'heure actuelle aucune technologie dénudeur ozone n'est compatible avec une surveillance réglementaire des HAP. Le LCSQA mais également le groupe CEN TC264 WG 21 ne recommande pas l'utilisation des dénudeurs ozone commerciaux actuels (haut débit et bas débit à base de MnO_2) car il est évident que leur développement et validation n'est pas complète. Aucun système dénudeur normatif ne peut être défini à ce jour. Le développement et la validation d'autres types de dénudeur à oxydants (incluant O_3 et NO_2) doit être encouragé. En effet, la sous-estimation des concentrations du B[a]P peut être de l'ordre de 45 %.

REMERCIEMENTS

Le LCSQA tient à remercier AIR-APS (maintenant Air Rhône-Alpes) pour son accueil sur le site de Passy pour la réalisation de cette étude. Sont également remerciés ici l'ensemble des personnes ayant contribué à la réalisation des prélèvements et à la réalisation et la validation des analyses chimiques (S. Verlhac, G. Harel, N. Guillaumet de l'INERIS) et le LCME et J.-L. Besombes pour le prêt des systèmes dénudeurs HFOD-IL et HFAD.

REFERENCES

- Adams, K. M., Japar, S. M. and Pierson, W. R., 1986. Development of a MnO_2 -coated, cylindrical denuder for removing NO_2 from atmospheric samples. *Atmospheric Environment* (1967) 20, 1211-1215.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources. *Science of the Total Environment* 384, 280-292.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E. and Jaffrezo, J. L., 2008. 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. *Atmospheric Environment* 42, 43-54.
- Albinet, A., Papaiconomou, N., Estager, J., Suptil, J., Draye, M. and Besombes, J.-L., 2010. A new ozone denuder for aerosol sampling based on an ionic liquid coating. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396, 857-864.
- Albinet, A., 2011. Rapport de recommandations pour le prélèvement et l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'air ambiant. LCSQA.
- Albinet, A., Suptil, S., El Haddad, I., Marchand, N. and Besombes, J.-L., 2012. Development and evaluation of a high flow atmospheric denuder (HFAD) for the study of organic particulate matter. *Atmospheric Environment* (in preparation).
- Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R. and Winer, A. M., 1987. Polycyclic aromatic hydrocarbon and nitroarene concentrations in ambient air during wintertime high- NO_2 episode in Los Angeles basin. *Atmospheric Environment* 21, 1437-1444.
- Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R. and Winer, A. M., 1988. Formation of nitroarenes during high-volume sampling. *Environmental Science & Technology* 22, 457-462.
- Brown, M. A., Ashby, P. D., Ogletree, D. F., Salmeron, M. and Hemminger, J. C., 2008. Reactivity of ozone with solid potassium iodide investigated by atomic force microscopy. *J. Phys. Chem. C* 112, 8110-8113.
- Cazaunau, M., Le Ménach, K., Budzinski, H. and Villenave, E., 2010. Atmospheric heterogeneous reactions of benzo(a)pyrene. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 224, 1151-1170.
- Creutzmacher, H. In *Factors affecting PAH measurements*, Monitoring ambient air: implications and implementation of the new directives and standards, London (England), December 15-16, 2004; London (England).
- Creutzmacher, H. In *PAH monitoring, the ozone problem*, Particles in Europe, Antwerp (Belgium), June 13-14, 2006; Antwerp (Belgium).
- Edney, E. O., Kleindienst, T. E., Conner, T. S., McIver, C. D. and Weathers, W. S., 2003. Polar organic oxygenates in $\text{PM}_{2.5}$ at southeastern site in the United States. *Atmospheric Environment* 37, 3947-3965.

European Official Journal, 2005. Directive 2004/107/CE of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air (26/01/2005). Official Journal L23, 3-16.

Gladtko, D. In *Monitoring of PAH's, heavy metals and mercury*, Particles & Photo-oxidants in Europe, Prague, 25/26 September, 2007; Prague.

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

Harel, G. and Leoz-Garziandia, E., 2010. Evaluation de l'artefact de mesure induit par l'ozone pour la détermination de la concentration en benzo[a]pyrène dans l'air ambiant : Bilan. LCSQA: <http://www.lcsqa.org/>.

Hoigne, J., Bader, H., Haag, W. R. and Staehelin, J., 1985. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. *Water Research* 19, 993-1004.

IARC, 2010. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. Lyon, Vol. 92.

Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenbergh, J. H. and Edney, E. O., 2005. Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 2. Organic tracer compounds from monoterpenes. *Environmental Science & Technology* 39, 5661-5673.

Liu, Y., Sklorz, M., Schnelle-Kreis, J., Orasche, J., Ferge, T., Kettrup, A. and Zimmermann, R., 2006. Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in ambient aerosol: Evaluation of sampling artefact. *Chemosphere* 62, 1889-1898.

Macé, T., Lalere, B., Labarraque, G., Ravantos, C., Leoz-Garziandia, E., Alleman, L. and Mathé, F., 2010. Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitudes et formation des AASQA - Estimation des incertitudes sur les mesurages des B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM₁₀ (3/5). LCSQA / INERIS / LNE / EMD: <http://www.lcsqa.org/>.

Mastral, A. M., Garcia, T., Callen, M. S., Navarro, M. V. and Galban, J., 2000. Assessment of phenanthrene removal from hot gas by porous carbons. *Energy & Fuels* 15, 1-7.

Mastral, A. M., Garcia, T., Murillo, R., Callen, M. S., Lopez, J. M. and Navarro, M. V., 2003. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbon adsorption on activated carbons at very low concentrations. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42, 155-161.

Mellors, G. W. Manganese dioxide and process for the production thereof. 4,476,104, October 9, 1984.

Mellors, G. W. Process for the production of manganese dioxide. 4,590,059, May 20, 1986.

Menichini, E., 2009. On-filter degradation of particle-bound benzo[a]pyrene by ozone during air sampling: A review of the experimental evidence of an artefact. *Chemosphere* 77, 1275-1284.

Metts, T. A. and Batterman, S. A., 2006. Effect of VOC loading on the ozone removal efficiency of activated carbon filters. *Chemosphere* 62, 34-44.

Mikuška, P., Vecera, Z. and Brošková, A. In *Artifact free denuder method for sampling of carbonaceous aerosols*, EGU Joint Assembly, Nice (France), 2003; Geophysical Research Abstracts: Nice (France).

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

Ortiz, R., Hagino, H., Sekiguchi, K., Wang, Q. and Sakamoto, K., 2006. Ambient air measurements of six bifunctional carbonyls in a suburban area. *Atmospheric Research* 82, 709-718.

Oyama, S. T., 2000. Chemical and catalytic properties of ozone. *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 42, 279-322.

Perraudin, E., Budzinski, H. and Villenave, E., 2005. Kinetic study of the reactions of NO₂ with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles. *Atmospheric Environment* 39, 6557-6567.

Peters, J. and Seifert, B., 1980. Losses of benzo(a)pyrene under the conditions of high-volume sampling. *Atmospheric Environment* 14, 117-119.

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

Pitts Jr, J. N., Paur, H. R., Zielinska, B., Arey, J., Winer, A. M., Ramdhal, T. and Mejia, V., 1986. Factors influencing reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on filters and ambient POM with ozone. *Chemosphere* 15, 675-685.

Possanzini, M., Febo, A. and Cecchini, F., 1984. Development of a KI annular denuder for NO₂ collection. *Analytical Letters* 17, 887-896.

Ringuet, J., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E., 2012. Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants. *Atmospheric Environment*, (submitted for publication).

Rubel, A. M., Stewart, M. L. and Stencel, J. M., 1995. Activated carbon for control of nitrogen oxide emissions. *Journal of Materials Research* 10, 562-567.

Schauer, C., Niessner, R. and Poschl, U., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts. *Environmental Science & Technology* 37, 2861-2868.

Spaulding, R. S., Frazey, P., Rao, X. and Charles, M. J., 1999. Measurement of hydroxy carbonyls and other carbonyls in ambient air using pentafluorobenzyl alcohol as a chemical ionization reagent. *Analytical Chemistry* 71, 3420-3427.

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. *Atmospheric Environment* 37, 4935-4944.

Vione, D., Barra, S., De Gennaro, G., De Rienzo, M., Gilardoni, S., Perrone, M. G. and Pozzoli, L., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: monitoring, sources, sinks and fate. II: Sinks and fate. *Annali Di Chimica* 94, 257-268.

Yi, F. Y., Lin, X. D., Chen, S. X. and Wei, X. Q., 2009. Adsorption of VOC on modified activated carbon fiber. *Journal of Porous Materials* 16, 521-526.

Zhang, Y., Yang, B., Gan, J., Liu, C., Shu, X. and Shu, J., 2011. Nitration of particle-associated PAHs and their derivatives (nitro-, oxy-, and hydroxy-PAHs) with NO₃ radicals. *Atmospheric Environment* 45, 2515-2521.